UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

Sede Manizales

Facultad de Ingeniería y Arquitectura

Departamento de Ingeniería Química

EVALUACIÓN DE RUTAS CATALÍTICAS PARA LA OBTENCIÓN DE SAF A PARTIR DE BIOMASA VÍA FURFURAL

Juan Esteban Castaño Jaramillo

Estudiante Ingeniería Química

Director de Tesis

Álvaro Gómez Peña

Manizales, Colombia

2026

Índice

1. Evaluacion heuristica **12**
1.1. Análisis heurístico para la selección de materia prima . . . 12
1.2. Resumen del análisis . . . 12
1.3. Contexto regional y justificación . . . 12
1.3.1. Características geográficas y productivas de Manizales, Caldas . . . 12
1.3.2. Relevancia del proceso de Huber *et al.* (2010) para la región . . . 13
1.4. Selección de materias primas candidatas . . . 14
1.4.1. Criterios de preselección . . . 14
1.4.2. Materias primas seleccionadas . . . 14
1.5. Caracterización técnica de las materias primas . . . 14
1.5.1. Composición química comparativa . . . 14
1.5.2. Composición de la fracción hemicelulósica . . . 15
1.5.3. Poder calorífico de las biomasas y residuos sólidos . . . 16
1.5.4. Rendimientos teóricos de alcanos . . . 17
1.6. Definición de criterios de evaluación . . . 17
1.6.1. Sistema de ponderación . . . 17
1.6.2. Escala de calificación . . . 18
1.6.3. Rangos específicos por criterio . . . 18
1.7. Evaluación detallada de las materias primas . . . 21
1.7.1. Soca de café (*Coffea arabica*) . . . 21
1.7.2. Cascarilla de café . . . 24
1.7.3. Residuos de plátano (*Musa paradisiaca*) . . . 26
1.7.4. Bagazo de caña panelera (*Saccharum officinarum*) . . . 27
1.7.5. Residuos forestales de pino (*Pinus patula*) . . . 29
1.7.6. Bambú/Guadua (*Guadua angustifolia*) . . . 29
1.8. Resultados consolidados y selección . . . 30
1.9. Estrategia de alimentación recomendada . . . 31
1.10. Conclusiones del análisis heurístico . . . 34

2. Hidrolisis y deshidratacion **35**
2.1. Introducción y marco conceptual . . . 35
2.2. Rol del furfural en la plataforma de biorrefinería (vía Huber et al.) . . . 35
2.2.1. Posición del furfural en la cascada de transformaciones . . . 35
2.2.2. Relevancia económica y volumétrica . . . 36

2.3. Naturaleza de la hemicelulosa y formación de xilosa . . . 36
2.3.1. Estructura química de la hemicelulosa . . . 36
2.3.2. Hidrólisis de xilano a xilosa . . . 37
2.4. Reacción global: xilosa → furfural (deshidratación) . . . 38
2.4.1. Estequiometría de la reacción . . . 38
2.4.2. Termodinámica de la reacción . . . 38
2.5. Limitaciones fundamentales del proceso . . . 38
2.5.1. Selectividad limitada . . . 38
2.5.2. Degradación del producto . . . 39
2.5.3. Formación de huminas . . . 39
2.6. Clasificación de rutas catalíticas biomasa → furfural . . . 40
2.7. Rutas homogéneas (ácidos minerales) . . . 40
2.7.1. Principio catalítico . . . 40
2.7.2. Catalizadores empleados . . . 40
2.7.3. Ventajas . . . 41
2.7.4. Desventajas . . . 41
2.8. Rutas heterogéneas (catalizadores sólidos) . . . 41
2.8.1. Tipos de catalizadores heterogéneos . . . 41
2.8.2. Ventajas . . . 42
2.8.3. Desventajas . . . 43
2.9. Sistemas bifásicos (agua + solvente orgánico) . . . 43
2.9.1. Principio operacional . . . 43
2.9.2. Solventes orgánicos empleados . . . 44
2.9.3. Ventajas . . . 44
2.9.4. Desventajas . . . 44
2.10. Sistemas en fase vapor . . . 45
2.10.1. Configuración típica . . . 45
2.10.2. Catalizadores para fase vapor . . . 45
2.10.3. Ventajas . . . 45
2.10.4. Desventajas . . . 46
2.11. Rutas asistidas (microondas, ultrasonido, etc.) . . . 46
2.11.1. Calentamiento por microondas . . . 46
2.11.2. Asistencia por ultrasonido . . . 47
2.11.3. Tecnologías emergentes adicionales . . . 47
2.12. Descripción mecanística de la formación de furfural . . . 48
2.13. Hidrólisis de hemicelulosa → xilosa . . . 48

2.13.1. Mecanismo de hidrólisis ácida de enlaces glucosídicos 48
2.13.2. Cinética de hidrólisis 48
2.13.3. Competencia hidrólisis/degradación 49
2.14. Isomerización (xilosa ↔ xilulosa) 49
2.14.1. Rol de la isomerización en el mecanismo global 49
2.14.2. Mecanismo de isomerización 49
2.14.3. Equilibrio xilosa/xilulosa 50
2.15. Deshidratación a furfural 50
2.15.1. Secuencia de deshidrataciones 50
2.15.2. Intermediarios propuestos 50
2.15.3. Catálisis ácida vs. catálisis de Lewis 51
2.16. Reacciones secundarias (huminas, degradación) 51
2.16.1. Formación de huminas 51
2.16.2. Cinética de formación de huminas 52
2.16.3. Degradación directa de furfural 52
2.17. Evaluación de cada ruta catalítica 53
2.18. Ruta homogénea con ácidos minerales 53
2.18.1. Catalizadores: H_2SO_4, HCl 53
2.18.2. Condiciones típicas (T, pH, tiempo) 54
2.18.3. Rendimientos reportados 54
2.18.4. Ventajas 55
2.18.5. Desventajas 55
2.18.6. Limitaciones industriales 57
2.19. Catalizadores sólidos (zeolitas, resinas, óxidos) 57
2.19.1. Zeolitas 57
2.19.2. Resinas de intercambio iónico 59
2.19.3. Óxidos metálicos y sales (catálisis de Lewis) 60
2.19.4. Carbones sulfonados 61
2.20. Sistemas bifásicos 62
2.20.1. Fundamento de la extracción reactiva 62
2.20.2. Solventes empleados 62
2.20.3. Configuraciones de proceso 63
2.20.4. Rendimientos y selectividad 64
2.20.5. Ventajas 64
2.20.6. Desventajas 65
2.21. Fase vapor 66

2.21.1. Descripción del proceso . . . 66
2.21.2. Catalizadores para fase vapor . . . 67
2.21.3. Ventajas . . . 68
2.21.4. Desventajas . . . 69
2.22. Rutas asistidas . . . 70
2.22.1. Calentamiento por microondas . . . 70
2.22.2. Asistencia por ultrasonido . . . 71
2.22.3. Otras tecnologías emergentes . . . 73
2.23. Comparación global de rutas . . . 74
2.24. Rendimiento a furfural (%) . . . 74
2.25. Selectividad . . . 75
2.26. Severidad de operación . . . 76
2.27. Complejidad del proceso . . . 76
2.28. Escalabilidad industrial . . . 77
2.29. Compatibilidad con biomasa seleccionada . . . 78
2.29.1. Análisis específico para soca + cascarilla de café . . . 78
2.30. Selección de la ruta catalítica óptima . . . 79
2.31. Justificación técnica . . . 79
2.31.1. Análisis multicriterio ponderado . . . 79
2.31.2. Matriz de evaluación . . . 80
2.32. Justificación económica (nivel conceptual) . . . 81
2.32.1. Estimación preliminar de costos (base: 1,000 ton furfural/año) . . . 81
2.32.2. Análisis de sensibilidad . . . 82
2.32.3. Requerimientos del proceso downstream . . . 82
2.32.4. Evaluación de compatibilidad . . . 82
2.32.5. Esquema de integración propuesto . . . 82
2.32.6. Oportunidades de integración energética . . . 84
2.33. Estrategia de operación propuesta . . . 84
2.34. Tipo de reactor . . . 84
2.34.1. Selección: Reactor continuo de tanque agitado (CSTR) con sistema bifásico opcional . . . 84
2.35. Condiciones preliminares . . . 85
2.35.1. Escenario base (Homogéneo) . . . 85
2.35.2. Escenario optimizado (Bifásico) . . . 85
2.36. Consideraciones de diseño . . . 85
2.36.1. Transferencia de calor . . . 85

2.36.2. Control de proceso . . . 86
2.36.3. Separación de fases (modo bifásico) . . . 86
2.36.4. Recuperación de furfural . . . 86
2.36.5. Tratamiento de efluentes . . . 86

3. Condensacion aldolica 87
3.0.1. Relevancia en la cascada catalítica de Huber . . . 88
3.0.2. Posición en el proceso global . . . 88
3.1. Reacción global y estequiometría . . . 88
3.2. Ecuación global de condensación aldólica . . . 88
3.3. Estequiometría cuantitativa . . . 89
3.3.1. Balance de átomos . . . 89
3.3.2. Rendimiento teórico . . . 89
3.3.3. Consumo de reactivos por tonelada de F-Ac-F . . . 90
3.4. Termodinámica de la reacción . . . 90
3.5. Parámetros termodinámicos . . . 90
3.6. Análisis de espontaneidad . . . 90
3.7. Efecto de temperatura en el equilibrio . . . 91
3.8. Conversión de equilibrio . . . 91
3.9. Limitaciones fundamentales del proceso . . . 92
3.9.1. Selectividad limitada . . . 92
3.9.2. Auto-condensación de furfural . . . 92
3.9.3. Condensación entre F-Ac-F y furfural adicional . . . 92
3.9.4. Formación de huminas . . . 92
3.9.5. Dependencia de equilibrio . . . 93
3.9.6. Sensibilidad a concentración de ácido . . . 93
3.9.7. Desactivación de catalizador . . . 93
3.10. Clasificación de rutas catalíticas . . . 94
3.10.1. Rutas homogéneas (catálisis en solución) . . . 94
3.10.2. Ácidos minerales diluidos . . . 94
3.10.3. Ácidos orgánicos . . . 94
3.10.4. Rutas heterogéneas (catalizadores sólidos) . . . 95
3.10.5. Zeolitas ácidas . . . 95
3.10.6. Resinas de intercambio iónico . . . 95
3.10.7. Óxidos metálicos y catalizadores de Lewis . . . 96
3.10.8. Rutas bifásicas (agua + solvente orgánico) . . . 96

3.10.9. Destilación reactiva . . . 97
3.11. Descripción mecanística de la formación de F-Ac-F . . . 98
3.11.1. Mecanismo de condensación aldólica catalizaba por ácido . . . 98
3.11.2. Paso 1: Activación de acetona . . . 98
3.11.3. Paso 2: Generación del nucleófilo (enolato) . . . 98
3.11.4. Paso 3: Ataque nucleofílico al furfural . . . 98
3.11.5. Paso 4: Protonación y deshidratación . . . 99
3.11.6. Paso 5: Segunda condensación aldólica . . . 99
3.11.7. Mecanismo con catalizadores de Lewis . . . 99
3.12. Reacciones secundarias competitivas . . . 100
3.12.1. Auto-condensación de furfural . . . 100
3.12.2. Formación de huminas . . . 100
3.12.3. Degradación térmica de F-Ac-F . . . 100
3.13. Evaluación de cada ruta catalítica . . . 101
3.14. Ruta 1: Ácidos minerales homogéneos (H_2SO_4) . . . 101
3.14.1. Descripción del proceso . . . 101
3.14.2. Parámetros de reacción . . . 101
3.14.3. Cinética de reacción . . . 101
3.14.4. Rendimientos reportados . . . 102
3.14.5. Ventajas . . . 102
3.14.6. Desventajas . . . 102
3.14.7. Limitaciones industriales . . . 103
3.14.8. Ruta 2: Catalizadores heterogéneos (Amberlyst-70) . . . 103
3.14.9. Descripción del catalizador . . . 103
3.14.10. Configuración de proceso . . . 104
3.14.11. Parámetros optimizados . . . 104
3.14.12. Rendimientos y selectividad . . . 104
3.14.13. Ventajas . . . 105
3.14.14. Desventajas . . . 105
3.14.15. Análisis económico . . . 106
3.14.16. Ruta 3: Sistema bifásico (agua/tolueno + H_2SO_4) . . . 106
3.14.17. Principio de operación . . . 106
3.14.18. Configuración . . . 106
3.14.19. Procedimiento . . . 107
3.14.20. Rendimientos mejorados . . . 107
3.14.21. Ventajas . . . 108

3.14.22 Desventajas . . . 108
3.14.23 Análisis económico . . . 108
3.14.24 Ruta 4: Destilación reactiva . . . 108
3.14.25 Concepto . . . 108
3.14.26 Configuración típica . . . 109
3.14.27 Ventajas potenciales . . . 109
3.14.28 Limitaciones y desventajas . . . 109
3.14.29 Estado del arte . . . 110
3.15. Matriz comparativa de rutas catalíticas . . . 110
3.16. Recomendación final para implementación . . . 111
3.17. Ruta principal: Amberlyst-70 heterogéneo . . . 111
3.18. Ruta alternativa: Sistema bifásico (agua/tolueno) . . . 112
3.19. Rutas no recomendadas para etapa inicial . . . 112
3.20. Conclusiones de la evaluación: Etapa 2 . . . 112

4. Hidrogenacion **113**
4.1. Relevancia en la cascada catalítica de Huber . . . 113
4.2. Posición en el proceso global . . . 114
4.3. Reacción global y estequiometría de la hidrogenación . . . 114
4.3.1. Ecuación global de hidrogenación . . . 114
4.3.2. Balance de átomos . . . 114
4.3.3. Rendimiento teórico . . . 115
4.4. Termodinámica de la hidrogenación . . . 115
4.5. Parámetros termodinámicos . . . 115
4.6. Análisis de espontaneidad . . . 115
4.7. Efecto de temperatura y presión en el equilibrio . . . 116
4.7.1. Dependencia con temperatura . . . 116
4.7.2. Dependencia con presión . . . 116
4.8. Conversión de equilibrio . . . 117
4.9. Limitaciones fundamentales del proceso de hidrogenación . . . 117
4.9.1. Control de selectividad . . . 117
4.9.2. Desactivación del catalizador . . . 117
4.10. Clasificación y evaluación de rutas catalíticas para la hidrogenación . . . 118
4.10.1. Ruta 1: Ni/Al_2O_3 (níquel soportado) . . . 118
4.10.2. Descripción del catalizador . . . 118
4.10.3. Parámetros de reacción . . . 118

4.10.4. Rendimientos reportados . . . 118
4.10.5. Ventajas . . . 118
4.10.6. Desventajas . . . 119
4.10.7. Análisis económico . . . 119
4.10.8. Ruta 2: Pd/Al_2O_3 (paladio soportado) . . . 120
4.10.9. Descripción del catalizador . . . 120
4.10.10 Parámetros de reacción . . . 120
4.10.11 Ventajas . . . 120
4.10.12 Desventajas . . . 120
4.10.13 Análisis económico . . . 121
4.10.14 Ruta 3: Ru/Al_2O_3 (rutenio soportado) . . . 121
4.10.15 Descripción del catalizador . . . 121
4.10.16 Parámetros de reacción . . . 121
4.10.17 Ventajas . . . 122
4.10.18 Desventajas . . . 122
4.10.19 Ruta 4: Ni-Cu/Al_2O_3 (níquel-cobre, catalizador bimetálico) . . . 122
4.10.20 Descripción del catalizador . . . 122
4.10.21 Mecanismo de promoción . . . 122
4.10.22 Parámetros de reacción . . . 123
4.10.23 Rendimientos reportados . . . 123
4.10.24 Ventajas . . . 123
4.10.25 Desventajas . . . 124
4.10.26 Análisis económico . . . 124
4.11. Matriz comparativa de rutas catalíticas (Etapa 3) . . . 124
4.12. Recomendación final para implementación (Etapa 3) . . . 124
4.12.1. Ruta principal: Ni-Cu/Al_2O_3 . . . 124
4.12.2. Ruta alternativa: Ni puro sin promotor . . . 126
4.12.3. Rutas no recomendadas para etapa inicial . . . 126
4.13. Conclusiones de la evaluación: Etapa 3 . . . 126

5. Hidrodesoxigenación **127**
5.1. Reacción global y estequiometría de la HDO . . . 128
5.1.1. Ecuación química global . . . 128
5.1.2. Rendimiento estequiométrico teórico . . . 128
5.1.3. Termodinámica de la hidrodesoxigenación . . . 128
5.2. Mecanismo de la hidrodesoxigenación . . . 129

5.3. Rutas mecanísticas propuestas . . . 129
5.3.1. Ruta 1: Desoxigenación reductiva (HYD) . . . 129
5.3.2. Ruta 2: Descarboxilación (DCO) . . . 129
5.3.3. Ciclo catalítico en sulfuros metálicos . . . 130
5.4. Clasificación de rutas catalíticas para HDO . . . 130
5.5. Evaluación detallada de rutas catalíticas para HDO . . . 130
5.5.1. Ruta 1: Sulfuros metálicos (CoMoS, NiMoS) . . . 130
5.5.2. Características generales . . . 130
5.5.3. Ventajas de los sulfuros metálicos . . . 131
5.5.4. Desventajas de los sulfuros metálicos . . . 131
5.5.5. Análisis económico . . . 132
5.5.6. Ruta 2: Carburos metálicos (Mo_2C, WC) . . . 132
5.5.7. Características generales . . . 132
5.5.8. Ventajas . . . 132
5.5.9. Desventajas . . . 133
5.5.10. Ruta 3: Fosfuros metálicos (Ni_2P, Mo_2P) . . . 133
5.6. Recomendación final para implementación (Etapa 4) . . . 133
5.6.1. Ruta principal: $CoMoS/Al_2O_3$ pre-sulfidado . . . 133
5.6.2. Descripción del reactor recomendado . . . 134
5.6.3. Rutas no recomendadas para etapa inicial . . . 134
5.7. Integración con el proceso global . . . 135
5.7.1. Interfaz con Etapa 3 (Hidrogenación) . . . 135
5.7.2. Recuperación y purificación de productos . . . 135
5.8. Análisis económico de la HDO . . . 136
5.9. Conclusiones de la evaluación: Etapa 4 . . . 136
5.10. Resumen ejecutivo de conclusiones por etapa catalítica . . . 137
5.10.1. Etapa 1: Deshidratación de xilosa a furfural . . . 137
5.10.2. Etapa 2: Condensación aldólica de furfural con acetona . . . 138
5.10.3. Etapa 3: Hidrogenación selectiva de FAF a H-FAF . . . 139
5.10.4. Etapa 4: Hidrodesoxigenación de H-FAF a alcanos . . . 139

6. Simulación Computacional del Proceso Integrado 140
6.1. Introducción al modelo de simulación . . . 140
6.2. Arquitectura del modelo . . . 141
6.3. Cinética implementada . . . 142
6.4. Resultados del pretratamiento LHW — Módulo 0 . . . 143

6.5. Resultados del reactor bifásico — Módulo 1 . . . 143
6.5.1. Condiciones de operación y calibración cinética . . . 143
6.5.2. Balance de materia del reactor bifásico . . . 144
6.5.3. Energía del reactor bifásico . . . 145
6.6. Resultados del tren de separación — Módulo 1b . . . 145
6.6.1. HX-200: Intercambiador recuperativo . . . 145
6.6.2. VE-200: Válvula de expansión . . . 145
6.6.3. E-200: Enfriador post-expansión . . . 145
6.6.4. D-200: Decantador bifásico . . . 145
6.6.5. Neutralización . . . 146
6.6.6. V-202: Flash a vacío . . . 146
6.7. Resultados del reactor CSTR — Módulo 2 . . . 146
6.7.1. Perfil de estado estacionario . . . 146
6.8. Resultados del decantador y D-ACE — Módulos 3 y 3b . . . 147
6.8.1. Decantador líquido-líquido (Módulo 3) . . . 147
6.8.2. D-ACE: Destilación acetona/agua (Módulo 3b) . . . 147
6.9. Resultados del tren HDO — Módulo 4 . . . 148
6.9.1. Diseño del circuito de hidrógeno . . . 148
6.9.2. Reactor R1 — Saturación (Ni-Cu/Al_2O_3, 110 °C, 60 bar) . . . 148
6.9.3. E-102: Calentamiento intermedio . . . 148
6.9.4. Reactor R2 — HDO (CoMoS/Al_2O_3, 260 °C, 60 bar) . . . 148
6.9.5. V-101HP: Separador gas-líquido a alta presión . . . 149
6.9.6. Producción de SAF . . . 149
6.10. Balance de hidrógeno . . . 150
6.11. Balance de THF . . . 150
6.12. Integración energética y caldera de biomasa . . . 151
6.13. Resumen global de utilidades . . . 152
6.14. Análisis de rendimiento global . . . 153
6.14.1. Eficiencia de cascada catalítica . . . 153
6.14.2. Indicadores globales de proceso . . . 154
6.15. Guía de reproducción en Aspen Plus / HYSYS . . . 154
6.15.1. Paquete termodinámico . . . 154
6.15.2. Módulo 0 — Pretratamiento LHW . . . 155
6.15.3. Módulo 1 — Reactor bifásico CSTR . . . 155
6.15.4. Módulo 1b — Tren de separación . . . 156
6.15.5. HX-200: Intercambiador recuperativo . . . 156

6.15.6. VE-200: Válvula de expansión . . . 156
6.15.7. E-200: Enfriador . . . 156
6.15.8. D-200: Decantador bifásico . . . 156
6.15.9. Neutralización . . . 156
6.15.10. V-202: Flash a vacío . . . 157
6.15.11. Módulo 2 — Reactor CSTR de condensación aldólica . . . 157
6.15.12. Módulo 3 — Decantador líquido-líquido . . . 157
6.15.13. Módulo 3b — D-ACE: Destilación acetona/agua . . . 158
6.15.14. Módulo 4 — Tren HDO . . . 158
6.15.15. B-101: Bomba fase orgánica . . . 158
6.15.16. C-101: Compresor H_2 fresco . . . 158
6.15.17. E-101: Precalentador fase orgánica . . . 159
6.15.18. R1: Reactor de saturación . . . 159
6.15.19. E-102: Calentamiento intermedio . . . 159
6.15.20. R2: Reactor de HDO . . . 159
6.15.21. E-103: Enfriador efluente R2 . . . 160
6.15.22. V-101HP: Separador gas-líquido a alta presión . . . 160
6.15.23. Circuito de reciclo de H_2 . . . 160
6.15.24. D-101: Destilación SAF . . . 160
6.15.25. Electrolizador PEM . . . 160
6.15.26. Resumen de bloques Aspen por equipo . . . 161
6.16. Discusión e implicaciones del modelo . . . 162
6.16.1. Fortalezas del modelo . . . 162
6.16.2. Limitaciones del modelo . . . 162
6.16.3. Validación frente a datos bibliográficos . . . 163
6.17. Conclusiones . . . 164
6.17.1. Conclusiones generales . . . 164
6.17.2. Conclusiones por etapa de proceso . . . 164
6.17.3. Pretratamiento LHW y reactor bifásico (Módulos 0 y 1) . . . 164
6.17.4. Condensación aldólica (Módulo 2) . . . 165
6.17.5. Tren HDO (Módulo 4) . . . 165
6.17.6. Conclusiones sobre el balance de H_2 y el electrolizador PEM . . . 166
6.17.7. Conclusiones sobre la integración energética . . . 166
6.17.8. Conclusiones sobre la viabilidad del proceso . . . 167
6.18. Recomendaciones para trabajos futuros . . . 167
6.19. Reflexión final . . . 168

1 Evaluacion heuristica

1.1 Análisis heurístico para la selección de materia prima

1.2 Resumen del análisis

El presente análisis evalúa seis materias primas de biomasa disponibles en la región de Manizales, departamento de Caldas, Colombia, para la producción de alcanos en rango *jet*/diésel (C_8–C_{13}) mediante el proceso de cuatro etapas descrito por Huber *et al.* [1]. La evaluación multicriterio considera aspectos económicos, logísticos, sociales, técnicos y energéticos, concluyendo que la **soca de café** constituye la materia prima óptima (23/25 puntos), seguida por la **cascarilla de café** (22/25 puntos). Ambas materias primas se encuentran íntimamente ligadas a la cadena productiva del café, actividad agrícola predominante en el departamento de Caldas.

La incorporación del criterio de poder calorífico responde a la estrategia de integración energética del proceso, donde los residuos sólidos lignocelulósicos remanentes (principalmente lignina) tras la extracción de hemicelulosa pueden aprovecharse como combustible para suplir las demandas térmicas del proceso, reduciendo significativamente los costos operativos y mejorando la sostenibilidad ambiental del proyecto [3, 4].

1.3 Contexto regional y justificación

1.3.1 Características geográficas y productivas de Manizales, Caldas

La ciudad de Manizales se localiza en las coordenadas 5°04'N, 75°31'W, a una altitud de 2,150 m s n m en su zona urbana, mientras que el departamento de Caldas presenta un rango altitudinal de 200 a 5,400 m s n m [6]. Las características climáticas relevantes para el aprovechamiento de biomasa incluyen una temperatura promedio de 17 °C en la zona urbana (con rangos departamentales entre 12 y 28 °C), una precipitación de 2,800 mm/ao a 3,000 mm/ao con régimen bimodal (marzo–mayo y septiembre–noviembre), y zonas de vida clasificadas como Bosque Húmedo Montano Bajo (bh-MB) y Bosque Muy Húmedo Montano Bajo (bmh-MB) [7].

Los sectores productivos principales del departamento que generan residuos lignocelulósicos se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1: Sectores productivos principales del departamento de Caldas con potencial de generación de biomasa residual.

Sector productivo	Área (ha)	Producción
Café	92.847	1,2 millones sacos/año
Plátano	8.547	45.230 ton/año
Caña panelera	2.156	4.890 ton panela/año
Forestal (plantaciones comerciales)	3.200	—
Bambú – Guadua	3.100	—

1.3.2 Relevancia del proceso de Huber et al. (2010) para la región

El proceso descrito por Huber *et al.* [1], titulado *"Production of jet and diesel fuel range alkanes from waste hemicellulose-derived aqueous solutions"*, presenta ventajas específicas para el contexto caldense. El proceso utiliza extractos de hemicelulosa —principalmente xilosa— como materia prima, compuesto abundante en los residuos lignocelulósicos de la región. Los rendimientos reportados son: rendimiento teórico de 0,61 kg de alcanos por kilogramo de xilosa seca, y rendimiento experimental alcanzado de 0,46 kg de alcanos por kilogramo de xilosa, equivalente al 76 % del teórico.

El proceso consta de cuatro etapas catalíticas secuenciales, resumidas en la Tabla 2.

Tabla 2: Etapas del proceso de Huber *et al.* (2010) para la producción de alcanos rango *jet*/diésel a partir de xilosa.

Etapa	Reacción	Transformación	Rendimiento
1	Deshidratación bifásica ácida	Xilosa → Furfural	87 %
2	Condensación aldólica	Furfural + Acetona → F–Ac–F	96 %
3	Hidrogenación a baja temperatura	F–Ac–F → H–FAF	100 %
4	Hidrodesoxigenación	H–FAF → Alcanos C_8–C_{13}	91 %
	Rendimiento global actual		**76 %**
	Rendimiento objetivo		88 %

La compatibilidad entre los residuos agrícolas generados masivamente en el Eje Cafetero y los requerimientos del proceso constituye la motivación central de este análisis heurístico.

1.4 Selección de materias primas candidatas

1.4.1 Criterios de preselección

Se establecieron cinco criterios excluyentes para la preselección de materias primas candidatas:

I) Disponibilidad regional confirmada superior a 1,000 ton/ao.

II) Contenido de hemicelulosa $\geq 15\,\%$ en base seca.

III) Existencia de infraestructura de recolección existente o desarrollable a corto plazo.

IV) Compatibilidad con el proceso de Huber *et al.*: contenido de xilosa en la fracción hemicelulósica superior al 50 %.

V) Sostenibilidad: ausencia de competencia con la seguridad alimentaria.

1.4.2 Materias primas seleccionadas

La aplicación de los criterios anteriores permitió identificar seis materias primas candidatas, presentadas en la Tabla 3.

Tabla 3: Materias primas de biomasa seleccionadas para evaluación heurística.

N.°	Materia prima	Descripción	Producción estimada
1	Soca de café	*Coffea arabica* – Plantas renovadas	18.600 ton/año (p. s.)
2	Cascarilla de café	Pergamino del beneficio húmedo	11.400 ton/año (p. s.)
3	Residuos de plátano	*Musa paradisiaca* – Pseudotallo + raquis	180.000 ton/año (p. h.)
4	Bagazo de caña	*Saccharum officinarum* – Residuo trapiche	2.450 ton/año (p. s.)
5	Residuos forestales de pino	*Pinus patula* – Corteza, ramas, aserrín	1.200 ton/año (p. s.)
6	Bambú/Guadua	*Guadua angustifolia* – Residuos procesamiento	15.000 ton/año (p. s.)

p. s. = peso seco; p. h. = peso húmedo.

1.5 Caracterización técnica de las materias primas

1.5.1 Composición química comparativa

La composición lignocelulósica de las seis materias primas candidatas se presenta en la Tabla 4. Los valores corresponden a rangos reportados en la literatura para cada tipo de

biomasa.

Tabla 4: Composición química de las materias primas candidatas (% en base seca).

Materia prima	**Celulosa** (%)	**Hemicelulosa** (%)	**Lignina** (%)	**Cenizas** (%)	**Humedad típica** (%)
Soca de café	32–38	22–28	18–24	3–5	45–55
Cascarilla de café	28–35	18–24	28–33	4–8	10–12
Residuos de plátano	18–25	15–20	10–15	8–12	88–92
Bagazo de caña	40–48	24–30	20–26	2–4	45–50
Residuos de pino	38–45	20–25	26–32	1–2	40–50
Guadua	48–54	18–24	21–28	1,5–3	50–60

La Tabla 4 evidencia que el bagazo de caña presenta el mayor contenido de hemicelulosa (24–30 %), seguido por la soca de café (22–28 %) y los residuos de pino (20–25 %). Sin embargo, el contenido de hemicelulosa por sí solo no determina la idoneidad de la materia prima; es necesario analizar la composición de monosacáridos de dicha fracción y el poder calorífico del residuo sólido remanente.

1.5.2 Composición de la fracción hemicelulósica

Dado que el proceso de Huber *et al.* utiliza específicamente xilosa como sustrato para la producción de furfural, la composición de monosacáridos de la hemicelulosa es un factor determinante. La Tabla 5 presenta el perfil de monosacáridos para cada materia prima.

Tabla 5: Composición de monosacáridos de la fracción hemicelulósica (% del total de hemicelulosa).

Materia prima	**Xilosa** (%)	**Arabinosa** (%)	**Glucosa** (%)	**Manosa** (%)	**Galactosa** (%)
Soca de café	62–68	8–12	12–15	4–6	3–5
Cascarilla de café	58–64	10–14	10–13	5–8	4–6
Residuos de plátano	45–52	15–20	15–18	8–10	5–8
Bagazo de caña	70–78	5–8	8–12	2–4	2–3
Residuos de pino	55–62	4–7	15–20	12–16	5–8
Guadua	65–72	3–6	12–16	8–10	4–6

El bagazo de caña presenta el mayor contenido relativo de xilosa en su hemicelulosa (70–78 %), seguido por la guadua (65–72 %) y la soca de café (62–68 %). Los residuos de plátano muestran el menor contenido de xilosa (45–52 %), lo que reduce su rendimiento teórico de alcanos.

1.5.3 Poder calorífico de las biomasas y residuos sólidos

El poder calorífico de la biomasa original y del residuo sólido lignocelulósico remanente tras la extracción de hemicelulosa constituye un parámetro fundamental para la integración energética del proceso. La Tabla 6 presenta los valores de poder calorífico inferior (PCI) reportados en la literatura para cada materia prima, tanto en su estado original como para el residuo sólido post-extracción, rico en celulosa y lignina.

Tabla 6: Poder calorífico inferior (PCI) de biomasas originales y residuos sólidos post-extracción.

Materia prima	**PCI biomasa original** (MJ/kg b.s.)	**PCI residuo sólido** (MJ/kg b.s.)	**Energía disponible**[1] (MJ/ton b.s.)	**Referencias**
Soca de café	16,8–18,2	19,2–21,4	10.850–13.280	[8, 9]
Cascarilla de café	15,8–17,4	18,5–20,8	12.180–14.560	[10, 11]
Residuos de plátano	14,2–15,8	16,8–18,5	11.340–13.690	[12, 13]
Bagazo de caña	17,5–19,2	19,8–22,1	10.890–13.260	[14, 15]
Residuos de pino	18,5–20,3	20,5–23,2	11.685–14.260	[16, 17]
Guadua	17,2–18,9	19,5–21,7	11.310–13.780	[18, 19]

b.s. = base seca.

Los valores de PCI del residuo sólido post-extracción son superiores a los de la biomasa original debido a la eliminación de la fracción hemicelulósica (menor contenido energético) y el enriquecimiento relativo en lignina y celulosa. El residuo de pino presenta el mayor PCI (20,5–23,2 MJ/kg), seguido por el bagazo de caña (19,8–22,1 MJ/kg) y la soca de café (19,2–21,4 MJ/kg).

Aplicación en integración energética. Los residuos sólidos lignocelulósicos remanentes pueden utilizarse en sistemas de combustión directa (calderas, gasificadores) o pirolisis para generar la energía térmica y eléctrica requerida por el proceso. El análisis de Dutta *et al.* [4] estima que las demandas energéticas de un proceso de conversión catalítica de biomasa a combustibles son: calor de proceso (3,5 MJ/kg de producto final), electricidad (0,8 MJ/kg de producto final) y pérdidas térmicas (1,2 MJ/kg de producto final). La integración energética mediante combustión del residuo sólido puede reducir los costos operativos entre un 25 y un 40 % [3].

1.5.4 Rendimientos teóricos de alcanos

A partir de los datos composicionales y los rendimientos del proceso de Huber *et al.*, se calcularon los rendimientos teóricos y prácticos de alcanos para cada materia prima, utilizando la expresión:

$$Y_{\text{alcanos}} = f_{\text{hemicelulosa}} \times f_{\text{xilosa}} \times 0{,}61 \quad \left[\frac{\text{kg alcanos}}{\text{kg biomasa seca}}\right] \tag{1}$$

donde $f_{\text{hemicelulosa}}$ es la fracción másica de hemicelulosa en la biomasa seca, f_{xilosa} es la fracción de xilosa en la hemicelulosa, y 0,61 corresponde al rendimiento estequiométrico teórico del proceso (kg alcanos/kg xilosa). Los resultados se presentan en la Tabla 7.

Tabla 7: Rendimientos teóricos y prácticos de alcanos por tonelada de biomasa seca.

Materia prima	**Rendimiento teórico** (kg alcanos/ton b. s.)	**Rendimiento práctico al 76 %** (kg/ton)
Soca de café	96,3	73,2
Cascarilla de café	73,2	55,6
Residuos de plátano	41,4	31,5
Bagazo de caña	114,7	87,2
Residuos de pino	68,7	52,2
Guadua	88,2	67,0

b. s. = biomasa seca.

Desde el punto de vista exclusivamente composicional, el bagazo de caña presenta el mayor rendimiento (114,7 kg/ton teórico), seguido por la soca de café (96,3 kg/ton) y la guadua (88,2 kg/ton). No obstante, la selección de materia prima debe integrar factores económicos, logísticos, sociales y energéticos que se abordan en las secciones siguientes.

1.6 Definición de criterios de evaluación

1.6.1 Sistema de ponderación

Se estableció un sistema de evaluación equiponderado con cinco criterios, cada uno con un peso del 20 %, para balancear aspectos económicos, logísticos, sociales, técnicos y energéticos. La Tabla 8 presenta los criterios y su justificación.

Tabla 8: Criterios de evaluación y su ponderación.

Criterio	Peso (%)	Justificación
Costo de materia prima	20	Factor determinante en la viabilidad económica del proyecto.
Disponibilidad	20	Garantiza la operación continua de la planta (8.150 h/año según la heurística de Douglas).
Costos de transporte	20	Representa entre el 15 y el 30 % de los costos operativos en biorrefinerías.
Generación de empleo	20	Impacto social crítico para la aceptación y sostenibilidad regional del proyecto.
Poder calorífico del residuo	20	Determina la capacidad de autosuficiencia energética del proceso mediante integración térmica.

1.6.2 Escala de calificación

Se adoptó una escala tipo Likert de 1 a 5 puntos, cuya descripción general se presenta en la Tabla 9.

Tabla 9: Escala de calificación general para la evaluación heurística.

Puntos	Descriptor	Criterio cuantitativo
5	Excelente	Supera significativamente las expectativas (>90 % del óptimo)
4	Bueno	Cumple satisfactoriamente (70–90 % del óptimo)
3	Aceptable	Cumple mínimamente (50–70 % del óptimo)
2	Deficiente	Por debajo de los mínimos (30–50 % del óptimo)
1	Inadecuado	No cumple los requerimientos (<30 % del óptimo)

1.6.3 Rangos específicos por criterio

A continuación se detallan los rangos cuantitativos establecidos para cada criterio de evaluación.

Costo de materia prima. Se definieron rangos en pesos colombianos por tonelada de biomasa seca, puesta en planta, tomando como referencia el precio de xilosa comercial reportado por Huber *et al.* ($200.000 COP/ton, equivalente a USD 53/ton). Los rangos se presentan en la Tabla 10.

Tabla 10: Rangos de calificación para el criterio de costo.

Puntos	Rango ($/ton)	Justificación
5	$0–30.000	Residuo sin valor comercial; solo costo de recolección.
4	$30.001–60.000	Residuo con valor marginal.
3	$60.001–100.000	Subproducto con mercado secundario.
2	$100.001–150.000	Competencia con otros usos.
1	>$150.000	Precio no competitivo.

Disponibilidad. Los rangos de volumen anual en peso seco se definieron en función de la capacidad de producción de la planta, tomando como referencia los requerimientos de Huber *et al.*: aproximadamente 7.900 ton de xilosa/año para una planta de 5 Mgal/año. Los rangos se presentan en la Tabla 11.

Tabla 11: Rangos de calificación para el criterio de disponibilidad.

Puntos	Rango (ton/año p. s.)	Justificación
5	>10.000	Soporta planta de escala industrial (5–50 Mgal/año).
4	5.000–10.000	Soporta planta de escala media (1–5 Mgal/año).
3	2.000–5.000	Soporta planta de escala piloto (0,5–1 Mgal/año).
2	500–2.000	Solo para proyectos de demostración.
1	<500	Insuficiente para operación continua.

Costos de transporte. Se evaluaron a través del radio promedio de recolección desde Manizales, considerando los costos de transporte por tonelada-kilómetro típicos de la región. Los rangos se presentan en la Tabla 12.

Generación de empleo. Se evaluó en términos de empleos directos generados por cada 1.000 toneladas/año de biomasa procesada, con un multiplicador de empleo indirecto de 2,5 (promedio sector agroindustrial regional). Los rangos se presentan en la Tabla 13.

Poder calorífico del residuo sólido. Se evaluó en función de la energía disponible en el residuo sólido post-extracción, expresada en MJ por tonelada de biomasa alimentada.

Tabla 12: Rangos de calificación para el criterio de costos de transporte.

Puntos	Radio (km)	Costo estimado ($/ton·km)
5	0–20	$180–250
4	21–35	$250–320
3	36–50	$320–400
2	51–70	$400–500
1	>70	>$500

Tabla 13: Rangos de calificación para el criterio de generación de empleo.

Puntos	Empleos directos	Empleos indirectos (factor 2,5)
5	>8	>20
4	6–8	15–20
3	4–6	10–15
2	2–4	5–10
1	<2	<5

Este parámetro es fundamental para determinar la fracción de las demandas energéticas del proceso que puede suplirse mediante combustión del residuo lignocelulósico. Según Dutta *et al.* [4], la demanda energética total de un proceso de conversión catalítica de biomasa a combustibles líquidos es de aproximadamente 5,5 MJ/kg de producto final. Para un rendimiento práctico promedio de 70 kg de alcanos por tonelada de biomasa, la demanda energética por tonelada de biomasa alimentada es de aproximadamente 385 MJ. Los rangos se definieron en función del porcentaje de autosuficiencia energética alcanzable y se presentan en la Tabla 14.

Tabla 14: Rangos de calificación para el criterio de poder calorífico del residuo sólido.

Puntos	Energía disponible (MJ/ton biomasa)	Justificación
5	>13.500	Autosuficiencia energética >95 % con excedente exportable.
4	12.000–13.500	Autosuficiencia energética 85–95 %; déficit marginal.
3	10.500–12.000	Autosuficiencia energética 65–85 %; requerimiento externo moderado.
2	9.000–10.500	Autosuficiencia energética 45–65 %; dependencia externa significativa.
1	<9.000	Autosuficiencia energética <45 %; proceso energéticamente inviable.

Estos valores asumen una eficiencia de conversión energética del residuo sólido del 75 % en calderas de lecho fluidizado o gasificadores, según reportan Wright *et al.* [21] y Brown *et al.* [3].

1.7 Evaluación detallada de las materias primas

A continuación se presenta la evaluación detallada de las seis materias primas candidatas. Por razones de extensión, se desarrollan con mayor profundidad las cuatro primeras, que resultaron más relevantes en la evaluación preliminar.

1.7.1 Soca de café (Coffea arabica)

Contexto y descripción. La renovación de cafetales es una práctica agronómica esencial en la caficultura colombiana. La Federación Nacional de Cafeteros recomienda renovar entre el 20 y el 25 % del área cultivada anualmente para mantener la productividad [20]. En Caldas, con 92.847 hectáreas de café, esto representa aproximadamente 20.000 hectáreas renovadas por año, con una densidad de siembra de 5.000 a 6.500 plantas/ha (variedad Castillo®) y una generación de biomasa de 1,2 a 1,8 kg de peso seco por planta (tallo y ramas). La generación total estimada es de 18.600 ton/año en peso seco.

La composición física de la soca comprende: tallo principal (65–70 %), ramas primarias (20–25 %) y ramas secundarias (10–15 %).

Criterio 1: Costo — Calificación 5/5. El precio estimado de la soca de café se sitúa entre $15.000 y $25.000 COP/ton en peso seco (USD 4–7/ton). Los componentes del costo se desglosan en la Tabla 15.

Tabla 15: Desglose de costos de la soca de café puesta en centro de acopio.

Concepto	Costo (COP/ton)	% del total
Recolección manual (jornales)	8.000–12.000	45
Picado *in situ* (gasolina)	3.000–5.000	20
Acopio temporal	1.000–2.000	8
Transporte finca–centro de acopio	3.000–6.000	27
Total	**15.000–25.000**	**100**

La puntuación máxima se justifica porque la soca de café carece de valor comercial alternativo: actualmente se pica y se deja en campo como abono de liberación lenta de nutrientes, constituyendo un problema logístico para el caficultor al ocupar espacio durante 60 a 90 días hasta su descomposición [8]. Encuestas de la Federación Nacional de Cafeteros indican que el 78 % de los caficultores estaría dispuesto a venderla a precio simbólico. A modo de referencia comparativa, la madera de eucalipto para pulpa tiene un costo de \$80.000–120.000 COP/ton y las astillas de pino de \$95.000–140.000 COP/ton.

Criterio 2: Disponibilidad — Calificación 5/5. El volumen disponible de 18.600 ton/año en peso seco supera el umbral de 10.000 ton/año establecido para la puntuación máxima. La distribución temporal sigue el patrón de renovación cafetero: el 35 % se genera en el primer trimestre (post-cosecha principal), el 25 % en el segundo trimestre, y el 20 % en cada uno de los trimestres restantes.

La distribución geográfica es favorable, con el 70 % del volumen disponible en un radio de 30 km desde Manizales. Los municipios principales de generación son Manizales (2.490 ton/año, 0–15 km), Chinchiná (2.040 ton/año, 18 km), Palestina (1.960 ton/año, 22 km), Villamaría (1.750 ton/año, 12 km) y Neira (1.584 ton/año, 28 km), con los restantes 22 municipios aportando 8.746 ton/año a distancias de 15 a 65 km.

La predictibilidad del suministro se garantiza por el Programa Nacional de Renovación de la Federación Nacional de Cafeteros, y la infraestructura existente incluye una red de 180 centros de acopio cafeteros potencialmente reutilizables [7].

Es importante señalar que la xilosa disponible en la soca (18.600 ton $\times$ 0,25 $\times$ 0,65 = 3.023 ton de xilosa/año) resulta insuficiente para una planta de 5 Mgal/año (que requiere 7.900 ton de xilosa/año), pero es suficiente para una escala de 1–2 Mgal/año o como materia prima principal en una mezcla con cascarilla de café.

Criterio 3: Costos de transporte — Calificación 5/5. El radio promedio ponderado por volumen es de 18 km. El sistema logístico contempla dos fases: transporte de finca a centro de acopio municipal (8–12 km, costo de \$75.000 COP/ton en peso seco mediante camión de 5 ton) y transporte de centro de acopio a planta de procesamiento (10 km, costo de \$26.500 COP/ton en peso seco mediante tractomula de 28 ton). Las operaciones complementarias —carga/descarga, almacenamiento temporal, secado solar (de 55 % a 15 % de humedad) y pérdidas por mermas— suman \$29.500 COP/ton. El costo total de transporte asciende a \$131.000 COP/ton en peso seco (USD 34/ton).

La puntuación máxima se sustenta en el radio compacto de recolección (95 % del volumen en un radio de 35 km), la red vial secundaria pavimentada al 87 % en la zona cafetera, la densidad aparente favorable del material picado (380–420 kg/m^3), y las economías de escala alcanzables mediante contratos anuales con cooperativas cafeteras.

Criterio 4: Generación de empleo — Calificación 4/5. La cadena de valor de la soca genera 8,3 empleos directos por cada 1.000 ton/año procesadas, distribuidos en recolección y picado (4,2), transporte (0,8), operación de centros de acopio (1,5), control de calidad (0,3), secado y almacenamiento (1,0) y transporte a planta (0,5). Con un multiplicador de empleo indirecto de 2,3 (sector agroindustrial caldense), se generan 19,1 empleos indirectos por cada 1.000 ton/año. La proyección para la escala completa de 18.600 ton/año arroja 154 empleos directos y 355 indirectos, para un total de 509 empleos.

La puntuación de 4/5 (en lugar de 5/5) obedece a la alta temporalidad de los empleos (60 % de los puestos operan solo 4 a 6 meses/año) y la necesidad de capacitación específica en manejo de biomasa, factores que reducen la calidad integral del empleo generado. No obstante, se destaca positivamente que estos empleos aprovechan la mano de obra cafetera existente en períodos de baja actividad y generan ingresos complementarios a pequeños caficultores (72 % con fincas menores a 5 ha).

Criterio 5: Poder calorífico del residuo — Calificación 4/5. Tras la extracción de hemicelulosa (25 % de la biomasa seca), el residuo sólido remanente de la soca de café representa el 75 % de la masa original (750 kg/ton de biomasa alimentada) y presenta un PCI de 19,2–21,4 MJ/kg [9]. La energía disponible asciende a 14.400–16.050 MJ por tonelada de biomasa alimentada, valor que supera ampliamente el umbral de 13.500 MJ/ton establecido para la calificación máxima.

Sin embargo, la calificación se ajusta a 4/5 debido a dos factores limitantes: (i) el contenido de cenizas relativamente elevado (3–5 %) puede generar problemas de incrustación y escoriación en calderas, y (ii) el contenido de nitrógeno (1,2–1,6 %) incrementa las emisiones de NO_x en la combustión, requiriendo sistemas de abatimiento. Aun así, la integración energética mediante combustión del residuo sólido permite alcanzar una autosuficiencia energética superior al 95 %, con excedente térmico exportable estimado en 8.500–11.000 MJ/ton de biomasa [8].

Puntuación total de la soca de café: 23/25.

1.7.2 Cascarilla de café

Contexto y descripción. La cascarilla de café es el tegumento seco que recubre el grano de café pergamino y se separa durante el proceso de trilla, representando aproximadamente el 12 % del peso del café pergamino seco (cps). La producción de café en Caldas alcanza los 1,2 millones de sacos (72.000 ton cps/año), generando 8.640 ton/año de cascarilla. Incluyendo la cascarilla generada en la trilla de exportación y municipios vecinos, la disponibilidad total se estima en 11.400 ton/año en peso seco [11].

Los usos actuales de la cascarilla se distribuyen en: combustión en calderas de beneficiaderos (40 %), compostaje y abono orgánico (25 %), alimentación animal (15 %), venta a terceros como energético (10 %) y disposición inadecuada por quema a cielo abierto (10 %).

Criterio 1: Costo — Calificación 4/5. El precio estimado se sitúa entre $35.000 y $55.000 COP/ton en peso seco (USD 9–15/ton), con un promedio ponderado de $48.500 COP/ton. Este precio refleja la existencia de mercados alternativos establecidos: ladrilleras y tostadoras artesanales pagan $45.000–60.000 COP/ton como combustible, compostaje industrial ofrece $30.000–40.000 COP/ton, y productores de champiñones pagan hasta $55.000–75.000 COP/ton como sustrato.

La calificación de 4/5 (en lugar de 5/5) se debe a que el precio es un 90–110 % superior al de la soca de café, consecuencia directa de la competencia con usos establecidos y del valor energético reconocido de la cascarilla (poder calorífico inferior de 15,8 MJ/kg) [10].

Criterio 2: Disponibilidad — Calificación 4/5. El volumen de 11.400 ton/año en peso seco se encuentra en el rango de 5.000 a 10.000 ton/año, correspondiente a 4 puntos. La distribución temporal sigue el patrón bimodal de la cosecha cafetera, con un coeficiente de variación del 24,3 % (moderado, gestionable con almacenamiento). La generación se concentra en 45 beneficiaderos, con el 75 % del volumen en un radio de 20 km desde Manizales.

La xilosa disponible en la cascarilla (11.400 ton $\times$ 0,21 $\times$ 0,61 = 1.460 ton/año) cubre solo el 18,5 % del requerimiento para una planta de 5 Mgal/año, lo que la hace insuficiente como materia prima única pero excelente como complemento de la soca de café.

Criterio 3: Costos de transporte — Calificación 5/5. El radio promedio ponderado es de 14,2 km, el más compacto de todas las alternativas. La generación centralizada en

45 puntos de recolección y las propiedades físicas favorables (densidad aparente de 280–320 kg/m^3, humedad de solo 10–12 %, flujo libre) minimizan la complejidad logística. El costo total de transporte, incluyendo carga/descarga, almacenamiento y pérdidas, asciende a \$30.000 COP/ton en peso seco, el más bajo de todas las alternativas evaluadas.

Es particularmente relevante la comparación por unidad de xilosa efectiva: la cascarilla alcanza un costo de transporte de \$234.000/ton de xilosa, frente a \$806.000/ton de xilosa para la soca, lo que representa un ahorro del 71 %.

Criterio 4: Generación de empleo — Calificación 3/5. La cascarilla genera 4,1 empleos directos por cada 1.000 ton/año, significativamente menos que la soca (8,3) debido a la naturaleza altamente mecanizada de la actividad. La proyección para 11.400 ton/año arroja 47 empleos directos y 98 indirectos (total: 145 empleos). Aunque los empleos son de mayor calidad (formales, permanentes, con mejores salarios), la baja intensidad laboral y el potencial desplazamiento de empleos existentes en usos alternativos reducen la calificación a 3/5.

Criterio 5: Poder calorífico del residuo — Calificación 5/5. El residuo sólido post-extracción de la cascarilla de café presenta el mejor desempeño energético de todas las alternativas evaluadas. Tras la extracción de hemicelulosa (21 % de la biomasa seca), el residuo sólido representa el 79 % de la masa original (790 kg/ton de biomasa alimentada) y presenta un PCI de 18,5–20,8 MJ/kg [11]. La energía disponible asciende a 14.615–16.432 MJ por tonelada de biomasa alimentada, superando el umbral de 13.500 MJ/ton.

La calificación máxima (5/5) se sustenta en múltiples ventajas: (i) contenido de cenizas moderado (4–8 %), aunque ligeramente superior al de la soca, (ii) bajo contenido de azufre (<0,2 %), (iii) excelentes propiedades de flujo y combustión debido a la baja humedad residual, y (iv) experiencia técnica acumulada en combustión de cascarilla en beneficiaderos cafeteros [10]. La integración energética permite alcanzar autosuficiencia superior al 95 %, con excedente térmico exportable estimado en 9.000–12.000 MJ/ton de biomasa.

Puntuación total de la cascarilla de café: 21/25.

1.7.3 Residuos de plátano (Musa paradisiaca)

Contexto y descripción. El cultivo de plátano genera residuos biomásicos abundantes en una relación aproximada de 4:1 (residuos:fruta). Las 8.547 hectáreas cultivadas en Caldas generan un promedio de 555.000 ton/año de biomasa húmeda (pseudotallo y raquis), equivalentes a aproximadamente 57.000 ton/año en peso seco [12]. Actualmente, el 95 % de estos residuos se deja en campo para reciclaje de nutrientes.

Criterio 1: Costo — Calificación 4/5 (escenario optimista). El análisis de costos revela un desafío fundamental asociado al contenido de humedad extremo (88–92 %). El procesamiento desde la recolección hasta obtener biomasa seca implica costos de corte manual, picado mecánico, pre-secado solar (8–12 días), y secado industrial (de 40 % a 12 % de humedad). El costo real recalculado asciende a $825.000 COP/ton en peso seco, lo que los haría **económicamente inviables** sin subsidio o tecnología innovadora de secado a muy bajo costo.

La calificación de 4/5 se asigna bajo un escenario optimista que asume el desarrollo futuro de tecnología de secado solar pasivo ultra-eficiente, con un costo objetivo de $50.000/ton en peso seco. En un escenario realista, la calificación sería de 3/5 o inferior.

Criterio 2: Disponibilidad — Calificación 5/5. El volumen disponible de 45.000 ton/año en peso seco (escenario con restricciones logísticas) es el mayor de todas las alternativas, superando en 2,4 veces la suma de soca y cascarilla de café. La producción es continua (cosecha semanal en fincas tecnificadas) y se proyecta un crecimiento del área cultivada del 3,5 % anual.

Criterio 3: Costos de transporte — Calificación 2/5. El radio promedio ponderado es de 38 km (58 km ponderado por humedad), significativamente mayor que las alternativas cafeteras. La zona platanera se ubica predominantemente en tierras bajas (<800 m s. n. m.), alejadas de Manizales. El costo total de transporte, incluyendo el pre-secado óptimo a 40 % de humedad, asciende a $102.417 COP/ton en peso seco, penalizado adicionalmente por la infraestructura vial deficiente (45 % de vías terciarias sin pavimentar) y la baja densidad aparente del material.

Criterio 4: Generación de empleo — Calificación 5/5. Los residuos de plátano presentan la mayor intensidad laboral de todas las alternativas: 18,5 empleos directos por cada 1.000 ton/año procesadas, más del doble que la soca de café. La proyección para 45.000 ton/año arroja 833 empleos directos y 1.998 indirectos (total: 2.831 empleos). El empleo es inclusivo (55 % mujeres, 65 % jóvenes rurales 18–35 años, 80 % sin requerimiento de capacitación previa) y se genera en zonas rurales de alta vulnerabilidad y emigración.

Criterio 5: Poder calorífico del residuo — Calificación 3/5. El residuo sólido de plátano presenta el menor desempeño energético de las alternativas evaluadas. Tras la extracción de hemicelulosa (17,5 % de la biomasa seca), el residuo sólido representa el 82,5 % de la masa original (825 kg/ton de biomasa alimentada) y presenta un PCI de 16,8–18,5 MJ/kg [13]. La energía disponible asciende a 13.860–15.263 MJ por tonelada de biomasa alimentada, valor que se encuentra en el límite inferior del rango 4.

Sin embargo, la calificación se reduce a 3/5 debido a: (i) contenido de cenizas elevado (8–12 %), el más alto de todas las alternativas, que genera problemas severos de incrustación, escoriación y corrosión en calderas [12], (ii) contenido de potasio extremadamente alto (2,5–4,5 % en cenizas), que reduce el punto de fusión de las cenizas y agrava los problemas operativos, (iii) contenido de cloro significativo (0,3–0,6 %), que genera ácido clorhídrico en la combustión y aumenta la corrosión, y (iv) necesidad de pretratamiento costoso del residuo (lavado, peletización) para hacerlo técnicamente viable en calderas.

La integración energética alcanza autosuficiencia del 70–80 %, requiriendo suministro externo de gas natural o electricidad para cubrir el déficit, lo que incrementa los costos operativos en un 12–18 % respecto a las alternativas cafeteras.

Puntuación total de los residuos de plátano: 19/25.

1.7.4 Bagazo de caña panelera (Saccharum officinarum)

Contexto y descripción. La producción de caña panelera en Caldas es marginal comparada con los departamentos líderes nacionales. Con 2.156 hectáreas y una producción estimada de 190.000 ton de caña/año, se generan aproximadamente 26.800 ton/año de bagazo en peso seco [15]. Sin embargo, el 95 % del bagazo se quema directamente en los hornos paneleros como combustible, y solo el 5 % es excedente en trapiches grandes con

eficiencia energética mejorada. La disponibilidad real se estima en apenas 2.450 ton/año en peso seco.

Criterio 1: Costo — Calificación 4/5. El precio estimado se sitúa entre $55.000 y $75.000 COP/ton en peso seco (USD 14–20/ton). Aunque el bagazo posee la mejor composición hemicelulósica de todas las alternativas (70–78 % de xilosa en la hemicelulosa), su uso como combustible en los trapiches le confiere un costo de oportunidad elevado: el valor energético equivalente a leña de eucalipto representa $120.000–150.000 COP/ton.

Criterio 2: Disponibilidad — Calificación 3/5. El volumen de 2.450 ton/año se ubica en el rango de escala piloto (2.000–5.000 ton/año). La capacidad de producción de xilosa es de solo 489 ton/año, cubriendo apenas el 6,2 % del requerimiento para una planta de 5 Mgal/año. Adicionalmente, la distribución se concentra en 12 trapiches ubicados en 4 municipios, generando vulnerabilidad en la cadena de suministro, y la producción presenta alta estacionalidad (coeficiente de variación del 31,5 %).

Criterio 3: Costos de transporte — Calificación 3/5. El radio promedio ponderado es de 57 km, con los municipios productores principales (La Dorada, Manzanares, Marquetalia, Pensilvania) ubicados a distancias de 42 a 85 km de Manizales. El costo total de transporte, ajustado por humedad residual, fragmentación geográfica e ineficiencia estacional, asciende a $107.144 COP/ton en peso seco.

Criterio 4: Generación de empleo — Calificación 3/5. El bagazo genera aproximadamente 5,5 empleos directos por cada 1.000 ton/año, valor intermedio entre la cascarilla y la soca de café. No obstante, el volumen reducido limita el impacto absoluto a menos de 20 empleos directos para la totalidad del suministro disponible. La dependencia de un sector sin proyección de crecimiento significativo constituye una debilidad adicional.

Criterio 5: Poder calorífico del residuo — Calificación 4/5. El residuo sólido de bagazo de caña presenta excelentes propiedades energéticas. Tras la extracción de hemicelulosa (27 % de la biomasa seca), el residuo sólido representa el 73 % de la masa original (730 kg/ton de biomasa alimentada) y presenta un PCI de 19,8–22,1 MJ/kg [14]. La energía disponible asciende a 14.454–16.133 MJ por tonelada de biomasa alimentada, superando el umbral de 13.500 MJ/ton.

La calificación de 4/5 se sustenta en: (i) bajo contenido de cenizas (2–4 %), el más favorable de todas las alternativas, (ii) excelente comportamiento en combustión debido a la estructura fibrosa del material, (iii) bajo contenido de elementos traza problemáticos (S, Cl, metales pesados), y (iv) experiencia técnica acumulada en calderas de ingenios azucareros, directamente transferible. La integración energética permite alcanzar autosuficiencia superior al 95 %, con excedente térmico exportable estimado en 9.500–12.000 MJ/ton de biomasa [15].

Puntuación total del bagazo de caña: 17/25.

1.7.5 Residuos forestales de pino (Pinus patula)

Evaluación resumida. Los residuos forestales de pino presentan una disponibilidad limitada (1.200 ton/año), ubicándola en la categoría más baja del criterio de disponibilidad (2/5). El costo se sitúa en el rango de $80.000–120.000 COP/ton (3/5) debido a la competencia con mercados de tableros y pulpa. El radio de recolección promedio es de 45 km (3/5), y la generación de empleo es moderada (3/5) dado el alto grado de mecanización del sector forestal.

En cuanto al poder calorífico, el residuo sólido de pino presenta el mejor desempeño energético individual (PCI de 20,5–23,2 MJ/kg), con energía disponible de 14.350–17.240 MJ/ton de biomasa alimentada (5/5). El residuo posee bajo contenido de cenizas (1–2 %) y excelente comportamiento en combustión [16, 17]. Sin embargo, el volumen reducido limita su impacto global.

Puntuación total de los residuos de pino: 16/25.

1.7.6 Bambú/Guadua (Guadua angustifolia)

Evaluación resumida. La guadua presenta un volumen interesante (15.000 ton/año, 5/5 en disponibilidad) y buena composición hemicelulósica (65–72 % xilosa). Sin embargo, el costo es elevado ($70.000–100.000 COP/ton, 3/5) debido a la competencia con el sector de la construcción, y los costos de transporte son moderados (radio promedio de 32 km, 4/5). La generación de empleo es media (4/5), con predominio de trabajo mecanizado en el procesamiento.

En cuanto al poder calorífico, el residuo sólido de guadua (tras extracción del 21 % de hemicelulosa) representa el 79 % de la masa original (790 kg/ton) y presenta un PCI de 19,5–21,7 MJ/kg [18, 19]. La energía disponible asciende a 15.405–17.143 MJ por tonelada de biomasa alimentada (5/5), superando ampliamente el umbral de 13.500 MJ/ton. El residuo presenta bajo contenido de cenizas (1,5–3 %) y excelente comportamiento en combustión, con autosuficiencia energética superior al 95 %.

Puntuación total de la guadua: 21/25.

1.8 Resultados consolidados y selección

La Tabla 16 presenta el resumen comparativo de las calificaciones obtenidas por cada materia prima en los cinco criterios de evaluación.

Tabla 16: Resultados consolidados de la evaluación heurística multicriterio con integración energética.

Materia prima	**Costo** (5)	**Disponib.** (5)	**Transp.** (5)	**Empleo** (5)	**PCI** (5)	**Total** (/25)
Soca de café	5	5	5	4	4	**23**
Cascarilla de café	4	4	5	3	5	**21**
Guadua	3	5	4	4	5	**21**
Residuos de plátano	4	5	2	5	3	**19**
Bagazo de caña	4	3	3	3	4	**17**
Residuos de pino	3	2	3	3	5	**16**

Los resultados permiten establecer el siguiente ordenamiento:

1. **Soca de café (23/25):** Materia prima óptima. Presenta la combinación más favorable de bajo costo, alta disponibilidad, proximidad geográfica, generación significativa de empleo y excelente desempeño energético. La integración energética mediante combustión del residuo sólido lignocelulósico permite alcanzar autosuficiencia superior al 95 %, reduciendo drásticamente los costos operativos.

2. **Cascarilla de café (21/25):** Segunda opción empatada con guadua, pero con ventajas logísticas superiores. Su baja humedad, generación centralizada, costos de transporte mínimos y **excelente desempeño energético** (calificación 5/5) la hacen ideal para mezcla con la soca en una estrategia de alimentación mixta. El residuo

sólido post-extracción presenta las mejores propiedades de combustión de todas las alternativas evaluadas.

3. **Guadua (21/25):** Empata en puntuación con la cascarilla, con excelente disponibilidad y **sobresaliente desempeño energético** (5/5). Sin embargo, presenta limitaciones por costos asociados a la competencia con el sector de la construcción y mayor dispersión geográfica.

4. **Residuos de plátano (19/25):** Aunque presenta la mayor disponibilidad y generación de empleo, el **bajo desempeño energético** (3/5) debido al alto contenido de cenizas y problemas operativos en la combustión constituye una limitación adicional severa que compromete la viabilidad técnico-económica integral del proceso.

5. **Bagazo de caña (17/25):** Presenta excelente composición química y **buen desempeño energético** (4/5), pero queda limitado por disponibilidad insuficiente y competencia con uso energético en trapiches.

6. **Residuos de pino (16/25):** A pesar de presentar el **mejor PCI individual** (5/5), la alternativa menos favorable globalmente por baja disponibilidad y costos relativamente elevados.

1.9 Estrategia de alimentación recomendada

Con base en los resultados del análisis heurístico con integración energética, se recomienda una estrategia de alimentación mixta que combine las dos materias primas mejor evaluadas de la cadena cafetera:

- **Materia prima principal:** Soca de café (60–70 % del volumen de alimentación).
- **Materia prima complementaria:** Cascarilla de café (30–40 % del volumen de alimentación).

Esta estrategia permite:

a) Maximizar el volumen de xilosa disponible: 3.023 ton (soca) + 1.460 ton (cascarilla) = 4.483 ton de xilosa/año, suficiente para una planta de aproximadamente 2,8 Mgal/año.

b) Mitigar la estacionalidad: la cascarilla, generada durante los 12 meses del año, compensa la mayor concentración de la soca en el primer semestre.

c) Aprovechar sinergias logísticas: ambas materias primas provienen de la misma cadena productiva cafetera y pueden compartir infraestructura de acopio y transporte.

d) Optimizar costos: el costo promedio ponderado de la mezcla se estima en $28.000–38.000 COP/ton en peso seco, dentro del rango más competitivo.

e) **Maximizar la autosuficiencia energética:** La mezcla propuesta genera un residuo sólido compuesto con PCI ponderado de 18,8–21,1 MJ/kg y energía disponible de 14.200–15.800 MJ por tonelada de mezcla de biomasa alimentada, permitiendo alcanzar autosuficiencia energética superior al 95 % mediante combustión en calderas de lecho fluidizado o gasificadores. El excedente térmico (8.500–11.500 MJ/ton de mezcla) puede exportarse como vapor de proceso o electricidad, generando un ingreso adicional estimado en $12.000–18.000 COP/ton de biomasa procesada [3, 21].

f) **Minimizar problemas operativos en combustión:** La mezcla 60:40 (soca:cascarilla) diluye el contenido de cenizas al 3,5–6,5 % (promedio ponderado), reduciendo significativamente los problemas de incrustación y escoriación respecto a alternativas como plátano (8–12 % cenizas). Adicionalmente, las propiedades de flujo favorables de la cascarilla compensan la mayor tendencia a la compactación de la soca picada [11].

La Tabla 17 presenta el balance energético estimado para la estrategia de alimentación mixta recomendada, asumiendo una planta de 2,8 Mgal/año de alcanos (escala compatible con la xilosa disponible).

Como se observa en la Tabla 17, la integración energética mediante combustión del residuo sólido en calderas convencionales alcanza una autosuficiencia del 74,7–81,2 %, con un déficit energético moderado que requiere suministro externo de gas natural. Sin embargo, la implementación de un sistema de cogeneración (ciclo combinado vapor-gas) permite incrementar la autosuficiencia energética al 95–98 %, alcanzando prácticamente la autarquía energética del proceso [4, 3].

El excedente eléctrico exportable (15.000–25.000 MWh/año) representa un ingreso adicional de 3.000–5.000 millones COP/año, equivalente al 8–12 % de los ingresos por venta de alcanos, mejorando significativamente la rentabilidad del proyecto. Esta capacidad de generación eléctrica excedentaria constituye una ventaja competitiva adicional de la estrategia de alimentación mixta soca-cascarilla respecto a alternativas con menor desempeño energético, como los residuos de plátano.

Esta selección fundamentada, que integra aspectos económicos, logísticos, sociales, técnicos

Tabla 17: Balance energético estimado para estrategia de alimentación mixta soca-cascarilla (60:40).

Parámetro	**Valor**	**Unidad**
Alimentación de biomasa		
Soca de café (60 %)	38.200	ton/año (b.s.)
Cascarilla de café (40 %)	25.500	ton/año (b.s.)
Total biomasa alimentada	**63.700**	**ton/año (b.s.)**
Producción de combustibles		
Xilosa extraída	4.483	ton/año
Alcanos producidos (76 % rendimiento)	3.407	ton/año
Producción volumétrica	2,80	Mgal/año
Residuo sólido lignocelulósico		
Masa de residuo sólido generado	47.775	ton/año (b.s.)
PCI promedio ponderado del residuo	19,5–21,2	MJ/kg (b.s.)
Energía térmica bruta disponible	931.613–1.012.830	GJ/año
Eficiencia conversión (caldera lecho fluidizado)	75	%
Energía térmica útil	**698.710–759.623**	**GJ/año**
Demandas energéticas del proceso		
Calor de proceso	595.225	GJ/año
Electricidad (equivalente térmico)	136.280	GJ/año
Pérdidas térmicas	204.420	GJ/año
Demanda energética total	**935.925**	**GJ/año**
Balance energético		
Autosuficiencia energética	74,7–81,2	%
Déficit energético	176.302–237.215	GJ/año
Costo déficit (gas natural a \$1.200/m^3)	4.230–5.693	millones COP/año
Optimización con cogeneración		
Incremento eficiencia con ciclo combinado	85–90	%
Autosuficiencia energética optimizada	**95–98**	**%**
Excedente eléctrico exportable	15.000–25.000	MWh/año
Ingreso adicional (a \$200/kWh)	3.000–5.000	millones COP/año

b.s. = base seca.

y **energéticos**, constituye el punto de partida para el diseño conceptual del proceso, la evaluación de las rutas catalíticas y el análisis de integración energética que se desarrollan en las secciones subsiguientes de esta tesis.

1.10 Conclusiones del análisis heurístico

El análisis heurístico multicriterio con integración energética para la selección de materia prima en la producción de alcanos rango *jet*/diésel a partir de biomasa lignocelulósica en Manizales, Caldas, Colombia, permite establecer las siguientes conclusiones:

1. La **soca de café** constituye la materia prima óptima (23/25 puntos), destacándose por su bajo costo ($15.000–25.000 COP/ton), alta disponibilidad (18.600 ton/año), proximidad geográfica (radio promedio de 18 km), significativa generación de empleo (8,3 empleos directos/1.000 ton/año) y excelente desempeño energético (14.400–16.050 MJ/ton de energía disponible en el residuo sólido).

2. La **cascarilla de café** constituye la segunda mejor opción (21/25 puntos), con ventajas logísticas excepcionales (radio de 14,2 km, costos de transporte de solo $30.000 COP/ton) y el mejor desempeño energético individual (14.615–16.432 MJ/ton, calificación 5/5). Su integración con la soca en una estrategia de alimentación mixta 60:40 maximiza las sinergias técnicas, económicas y energéticas.

3. El criterio de **poder calorífico del residuo sólido** resulta determinante para la viabilidad técnico-económica integral del proceso. Las materias primas con alto contenido de cenizas (residuos de plátano: 8–12 %) presentan limitaciones severas en la integración energética, incrementando los costos operativos en 12–18 % respecto a las alternativas cafeteras.

4. La estrategia de alimentación mixta soca-cascarilla (60:40) permite alcanzar una **autosuficiencia energética del 95–98 %** mediante cogeneración, con excedente eléctrico exportable de 15.000–25.000 MWh/año que genera ingresos adicionales equivalentes al 8–12 % de las ventas de alcanos. Esta capacidad de autosuficiencia energética reduce drásticamente la vulnerabilidad del proceso a volatilidades en los precios de combustibles fósiles.

5. El volumen combinado de xilosa disponible en la mezcla soca-cascarilla (4.483 ton/año) soporta una planta de escala media (2,8 Mgal/año), suficiente para demostración comercial y atracción de inversión privada, pero insuficiente para escala industrial

completa (5–50 Mgal/año). La expansión futura requeriría incorporar materias primas complementarias (guadua, bagazo de caña) o ampliar el radio de recolección a municipios vecinos del Eje Cafetero.

6. La integración de los cinco criterios de evaluación —costo, disponibilidad, transporte, empleo y poder calorífico— proporciona una visión holística que trasciende el análisis puramente composicional, identificando a las materias primas de la cadena cafetera como las más viables técnica, económica, social y ambientalmente para el contexto regional específico de Caldas.

2 Hidrolisis y deshidratacion

2.1 Introducción y marco conceptual

La producción de furfural a partir de biomasa lignocelulósica constituye una de las plataformas químicas más importantes en el contexto de las biorrefinerías modernas [22]. Este capítulo analiza de manera sistemática y exhaustiva las diferentes rutas catalíticas disponibles para la conversión de pentosanos presentes en la fracción hemicelulósica de la biomasa —específicamente de la soca y cascarilla de café seleccionadas en el Capítulo 1— hacia furfural, compuesto clave para la síntesis posterior de alcanos en rango jet/diésel según el proceso de Huber et al.

2.2 Rol del furfural en la plataforma de biorrefinería (vía Huber et al.)

El concepto de biorrefinería integrada se fundamenta en la conversión completa de todos los componentes de la biomasa en productos de valor agregado [2]. En este contexto, el furfural desempeña un papel central como molécula plataforma derivada de la fracción hemicelulósica, complementando las rutas de valorización de celulosa y lignina.

2.2.1 Posición del furfural en la cascada de transformaciones

El proceso propuesto por Huber et al. (2005, 2010) establece una cascada catalítica de cuatro etapas para la conversión de biomasa hemicelulósica en combustibles de aviación sostenible (SAF):

1. **Hidrólisis ácida de hemicelulosa** → pentosas (principalmente xilosa)

2. **Deshidratación ácida de pentosas** → **furfural** (objeto de este capítulo)
3. **Condensación aldólica** furfural + acetona → C_{13}-ceto-alqueno
4. **Hidrodesoxigenación** → alcanos C_8–C_{13}

La etapa de deshidratación de pentosas a furfural (Etapa 2) es técnicamente la más desafiante del proceso completo, presentando limitaciones de selectividad, formación de subproductos polimerizados (huminas) y degradación del producto [23]. Por esta razón, la optimización de esta etapa determina en gran medida la viabilidad económica del proceso global.

2.2.2 Relevancia económica y volumétrica

El furfural es actualmente el único compuesto furánico producido a escala industrial significativa (400,000 ton/año a nivel mundial) [32], con aplicaciones diversificadas:

- **Resinas furánicas** (35 % del mercado)
- **Alcohol furfurílico** (25 %)
- **Solventes selectivos** (15 %)
- **Intermediarios farmacéuticos y agroquímicos** (15 %)
- **Nuevas aplicaciones en biorrefinerías** (10 % y creciendo)

El precio de mercado del furfural (USD 1,200–1,600/ton, 2023) representa un valor de referencia para evaluar la competitividad económica de las diferentes rutas catalíticas analizadas en este capítulo.

2.3 Naturaleza de la hemicelulosa y formación de xilosa

2.3.1 Estructura química de la hemicelulosa

La hemicelulosa es un heteropolisacárido amorfo presente en la pared celular vegetal (15–30 % en peso seco), compuesto principalmente por pentosas (xilosa, arabinosa), hexosas (glucosa, manosa, galactosa) y ácidos urónicos [28]. A diferencia de la celulosa (polímero lineal de glucosa), la hemicelulosa presenta:

- **Estructura ramificada** con múltiples tipos de monosacáridos

- **Bajo grado de polimerización** (DP 80–200 vs. DP 10,000 de celulosa)
- **Amorfa** (vs. cristalina), lo que facilita su hidrólisis
- **Soluble en álcali** y fácilmente hidrolizable en ácido diluido

En las materias primas seleccionadas (soca y cascarilla de café), la fracción hemicelulósica está compuesta predominantemente por **xilano** (62–68 % xilosa), lo que las hace particularmente adecuadas para la producción de furfural.

2.3.2 Hidrólisis de xilano a xilosa

La primera transformación química del proceso es la hidrólisis ácida del polímero de xilano (Ecuación 2):

$$(C_5H_8O_4)_n + n\,H_2O \xrightarrow{H^+} n\,C_5H_{10}O_5 \tag{2}$$

donde $(C_5H_8O_4)$n representa el xilano y $C_5H_{10}O_5$ la D-xilosa monomérica.

La hidrólisis procede vía catálisis ácida (típicamente H_2SO_4 1–5 % p/p, 120–180°C, 30–90 min) con un mecanismo de protonación del enlace glucosídico seguido de ruptura heterolítica [24]. El rendimiento de xilosa depende críticamente de:

- **Concentración de ácido**: 2–5 % óptimo para maximizar hidrólisis y minimizar degradación
- **Temperatura**: 140–160°C óptimo (compromiso entre cinética de hidrólisis y degradación)
- **Tiempo de residencia**: 30–60 min típico
- **Relación sólido/líquido**: 1:5 a 1:10 (p/p)

Rendimientos reportados de xilosa a partir de xilano de diferentes fuentes oscilan entre 75–92 % [22].

2.4 Reacción global: xilosa → furfural (deshidratación)

2.4.1 Estequiometría de la reacción

La conversión de D-xilosa a furfural es una reacción de triple deshidratación (Ecuación 3):

$$C_5H_{10}O_5 \xrightarrow[-3\,H_2O]{H^+} C_5H_4O_2 \tag{3}$$

D-xilosa (PM 150 g/mol) → Furfural (PM 96 g/mol) + 3 H_2O

El rendimiento estequiométrico teórico es:

$$Y_{\text{teórico}} = \frac{96}{150} = 0{,}64 \text{ g furfural/g xilosa} = 64\,\% \tag{4}$$

Sin embargo, los rendimientos prácticos en procesos industriales rondan el 45–55 % debido a reacciones paralelas y consecutivas indeseadas [27].

2.4.2 Termodinámica de la reacción

La deshidratación de xilosa a furfural es una reacción:

- **Endotérmica**: $\Delta H_r \approx +5{,}2$ kJ/mol
- **Espontánea a temperaturas elevadas**: $\Delta G_r < 0$ para $T > 100°C$
- **Con aumento de entropía**: $\Delta S_r > 0$ (generación de 3 moles de H_2O)

Esto explica por qué la reacción se favorece termodinámicamente a temperaturas elevadas (típicamente 140–200°C), aunque temperaturas excesivas (>220°C) aceleran la degradación del producto.

2.5 Limitaciones fundamentales del proceso

2.5.1 Selectividad limitada

El principal desafío técnico en la producción de furfural es la baja selectividad intrínseca del sistema, consecuencia de múltiples reacciones competitivas y consecutivas [23]:

- **Degradación de xilosa**: Formación de ácido fórmico, ácido levulínico, ácido láctico
- **Isomerización de xilosa**: Xilosa $\rightleftharpoons$ xilulosa (afecta la cinética)
- **Condensación aldólica de furfural**: Oligómeros y polímeros (huminas)
- **Hidrólisis de furfural**: Apertura del anillo furánico
- **Fragmentación**: Formación de ácido fórmico y levulínico a partir de furfural

2.5.2 Degradación del producto

El furfural es un compuesto químicamente lábil en condiciones ácidas a alta temperatura. Las principales vías de degradación son [26]:

1. **Resinificación**: Condensación aldólica del furfural consigo mismo o con intermediarios, formando oligómeros solubles que evolucionan hacia huminas insolubles
2. **Hidrólisis del anillo furánico**: En presencia de exceso de agua y ácido, el anillo furánico puede abrirse
3. **Descomposición térmica**: A T >220°C, el furfural se descompone hacia CO, CO_2 y residuos carbonosos

La constante de velocidad de degradación de furfural (k_{deg}) presenta una fuerte dependencia con la temperatura (Ea $\approx$ 110 kJ/mol) y concentración de ácido.

2.5.3 Formación de huminas

Las huminas son polímeros condensados de alto peso molecular, insolubles, de color oscuro, formados principalmente por:

- **Policondensación de furfural** (vía aldólica)
- **Reacción de azúcares degradados con furfural**
- **Reacciones de caramelización**

La formación de huminas representa típicamente el 15–30 % de pérdida de carbono en procesos convencionales [22], lo que reduce drásticamente el rendimiento global y genera

problemas operacionales (ensuciamiento de equipos, deposición en catalizadores heterogéneos, dificultad de separación).

2.6 Clasificación de rutas catalíticas biomasa → furfural

La producción de furfural a partir de biomasa hemicelulósica puede llevarse a cabo mediante diferentes estrategias catalíticas y configuraciones de proceso. Esta sección establece una taxonomía exhaustiva de las rutas disponibles, que serán evaluadas posteriormente en términos de rendimiento, selectividad, escalabilidad y compatibilidad con las materias primas seleccionadas.

2.7 Rutas homogéneas (ácidos minerales)

La catálisis ácida homogénea representa la tecnología convencional y más madura para la producción de furfural a escala industrial. Se fundamenta en el uso de ácidos minerales fuertes (principalmente H_2SO_4, HCl) en fase acuosa.

2.7.1 Principio catalítico

La catálisis homogénea procede vía protonación de grupos hidroxilo y carbonilo de la molécula de xilosa, facilitando las eliminaciones 1,2 de agua necesarias para formar el anillo furánico [23]. El mecanismo generalmente aceptado involucra:

1. **Apertura del anillo piranósico** de xilosa
2. **Isomerización** xilosa ⇌ xilulosa (forma acíclica)
3. **Primera deshidratación** (eliminación 1,2)
4. **Segunda y tercera deshidratación** con ciclación intramolecular
5. **Aromatización** del anillo furánico

2.7.2 Catalizadores empleados

- **H_2SO_4** (0.5–5 % p/p): Más utilizado industrialmente, bajo costo, alta actividad
- **HCl** (1–3 % p/p): Mayor selectividad reportada, problemas de corrosión

- **H_3PO_4**: Menor corrosividad, menor actividad
- **Ácido oxálico**: Renovable, biodegradable, moderada actividad

2.7.3 Ventajas

- Tecnología probada a escala industrial (>100 años de operación)
- Alta conversión de xilosa (>95 %)
- Cinética rápida (tiempos de residencia 30–120 min)
- No requiere catalizadores costosos ni preparaciones complejas
- Proceso continuo bien establecido

2.7.4 Desventajas

- Baja selectividad (rendimientos típicos 45–55 %)
- Alta formación de huminas (20–30 % de pérdida de carbono)
- Problemas severos de corrosión (requiere materiales especiales: Hastelloy, titanio)
- Generación de efluentes ácidos que requieren neutralización costosa
- Alto consumo energético por necesidad de separación por destilación
- Catalizador no reutilizable (genera residuos)

2.8 Rutas heterogéneas (catalizadores sólidos)

La catálisis heterogénea busca superar las limitaciones de la ruta homogénea mediante el uso de catalizadores sólidos ácidos que pueden separarse fácilmente del medio de reacción y, en principio, reutilizarse [24].

2.8.1 Tipos de catalizadores heterogéneos

Zeolitas y tamices moleculares

- **H-ZSM-5, H-Beta, H-Y, mordenita**: Zeolitas con sitios ácidos de Bronsted
- Relación Si/Al determina fuerza y densidad de sitios ácidos
- Selectividad de forma puede favorecer productos deseados y limitar polimerización
- Rendimientos reportados: 40–65 % a partir de xilosa [29]

Resinas de intercambio iónico

- **Amberlyst-15, Amberlyst-70, Dowex 50**: Resinas sulfonadas
- Alta densidad de sitios ácidos fuertes
- Limitaciones de estabilidad térmica ($T_{\max}$ 150°C)
- Rendimientos reportados: 50–70 % [24]

Óxidos metálicos y sales

- **Catalizadores de Lewis**: $CrCl_3$, $AlCl_3$, $FeCl_3$, $SnCl_4$
- Mecanismo distinto: coordinación con oxígenos de azúcar
- Excelente selectividad en medios no acuosos [30]
- Rendimientos reportados: 60–85 % (en sistemas bifásicos)

Carbones sulfonados

- Carbones activados funcionalizados con grupos $-SO_3H$
- Resistentes a medios ácidos y altas temperaturas
- Hidrofobicidad ajustable
- Rendimientos reportados: 45–60 %

2.8.2 Ventajas

- Separación fácil del catalizador (filtración, centrifugación)
- Potencial de reutilización (reducción de costos operativos)

- Menor corrosión de equipos
- Posibilidad de operación en reactor de lecho fijo continuo
- Mayor selectividad en ciertos casos (catálisis de Lewis en medios orgánicos)

2.8.3 Desventajas

- Problemas de desactivación (deposición de huminas, lixiviación de sitios activos)
- Limitaciones de transferencia de masa (difusión intrapartícula)
- Costos elevados de catalizadores especializados
- Necesidad de regeneración periódica
- Menor actividad que homogéneos en medio acuoso (en general)
- Tecnología menos madura (pocas implementaciones industriales)

2.9 Sistemas bifásicos (agua + solvente orgánico)

Los sistemas bifásicos representan una estrategia innovadora para superar la limitación fundamental de degradación del producto: el furfural formado se extrae continuamente de la fase acuosa ácida hacia una fase orgánica, protegiéndolo de reacciones de degradación [25].

2.9.1 Principio operacional

- **Fase acuosa**: Contiene el azúcar, catalizador ácido (homogéneo o heterogéneo), donde ocurre la deshidratación
- **Fase orgánica**: Solvente inmiscible con agua, alto coeficiente de partición para furfural (K_D >5), donde se acumula el producto
- **Extracción in situ**: El furfural migra continuamente de fase acuosa a orgánica, reduciendo su concentración en medio ácido y minimizando degradación

2.9.2 Solventes orgánicos empleados

- **Metil isobutil cetona (MIBK)**: K_D 6–8, estándar industrial
- **Tolueno**: K_D 4–5, bajo costo, inflamable
- **2-Metiltetrahidrofurano (2-MTHF)**: K_D 5–7, renovable (derivado de biomasa)
- **Tetrahidrofurano (THF)**: Moderada miscibilidad, K_D 3–4
- **Acetato de etilo**: Renovable, moderado K_D
- **gamma-Valerolactona (GVL)**: Solvente verde emergente, excelentes resultados [31]

2.9.3 Ventajas

- **Incremento significativo de rendimiento**: 60–85 % (vs. 45–55 % monofásico)
- **Reducción drástica de formación de huminas**: 5–10 % (vs. 20–30 %)
- **Mayor velocidad aparente de reacción**: Al remover producto, se desplaza equilibrio
- **Furfural obtenido más puro**: Se concentra en fase orgánica separada de azúcares degradados
- **Menor consumo energético de separación**: Destilación solo de fase orgánica

2.9.4 Desventajas

- **Complejidad operacional**: Requiere mezcla vigorosa, separadores adicionales
- **Costo de solvente**: Necesidad de recuperación y reciclaje (columna adicional)
- **Pérdidas de solvente**: Por solubilidad parcial en agua, volatilización
- **Seguridad**: Muchos solventes son inflamables (MIBK, tolueno)
- **Emulsificación**: Problemas en la separación de fases (requiere coalescentes)
- **Escalado complejo**: Mayor número de equipos que sistema monofásico

2.10 Sistemas en fase vapor

La deshidratación catalítica en fase vapor representa una alternativa tecnológica que elimina por completo el medio líquido acuoso, operando con vapores de xilosa sobre catalizadores sólidos a temperaturas elevadas (250–400°C) [24].

2.10.1 Configuración típica

1. **Vaporización**: Solución diluida de xilosa se vaporiza (250–300°C, presión reducida o arrastre con gas inerte)
2. **Reacción catalítica**: Vapores de xilosa pasan sobre lecho catalítico (zeolitas, óxidos, fosfatos) a 250–350°C
3. **Condensación selectiva**: Productos se condensan, furfural se separa por destilación

2.10.2 Catalizadores para fase vapor

- **Fosfatos metálicos**: $AlPO_4$, TiP_2O_7, ZrP_2O_7
- **Zeolitas dealuminizadas**: H-ZSM-5 con alta relación Si/Al
- **Óxidos mixtos**: TiO_2-ZrO_2, WO_3/ZrO_2
- **Sílice sulfonada**: SiO_2-SO_3H

2.10.3 Ventajas

- **Eliminación del problema de formación de huminas solubles**
- **No requiere agua líquida**: Ahorro en tratamiento de efluentes
- **Alta selectividad reportada**: 65–80 % en sistemas optimizados
- **Operación continua en lecho fijo**: Simplicidad operacional
- **Producto gaseoso fácil de separar** por condensación fraccionada

2.10.4 Desventajas

- **Alto consumo energético**: Vaporización de agua y azúcar
- **Deposición de coque en catalizador**: Desactivación rápida (requiere regeneración cada 2–6 h)
- **Conversión limitada por paso único**: Típicamente 40–60 % por paso
- **Necesidad de reciclo de xilosa no convertida**
- **Dificultad de vaporización de azúcares**: Tendencia a descomposición térmica antes de volatilizar
- **Escala pequeña**: No existe proceso industrial establecido

2.11 Rutas asistidas (microondas, ultrasonido, etc.)

Las tecnologías de intensificación de proceso mediante energía no convencional buscan acelerar la cinética de reacción, mejorar la selectividad y reducir tiempos de proceso [25].

2.11.1 Calentamiento por microondas

Principio Las microondas (2.45 GHz típicamente) interactúan con moléculas polares (agua, alcoholes) generando calentamiento volumétrico rápido y uniforme, con gradientes térmicos mínimos.

Ventajas

- **Calentamiento ultrarrápido**: Alcanza temperatura de reacción en segundos
- **Control preciso de temperatura**
- **Puntos calientes localizados**: Posible efecto catalítico adicional
- **Tiempos de reacción reducidos**: 2–10 min (vs. 30–120 min convencional)
- **Rendimientos mejorados**: 55–75 % reportados [25]

Desventajas

- **Escalado complejo**: Dificultad de penetración de microondas en grandes volúmenes
- **Costo de equipamiento**: Reactores de microondas industriales son costosos
- **Consumo energético alto**: Eficiencia de conversión eléctrica-microondas 50–60 %
- **Difícil operación continua**

2.11.2 Asistencia por ultrasonido

Principio El ultrasonido de potencia (20–100 kHz) genera cavitación acústica: formación, crecimiento y colapso violento de microburbujas que generan condiciones extremas localizadas (T 5,000 K, P 1,000 bar en escala nanométrica y microsegundos).

Efectos

- Mejora de transferencia de masa
- Fragmentación de partículas de biomasa
- Posible generación de radicales •OH
- Activación mecánica de catalizadores

Rendimientos reportados 50–65 % de furfural a partir de xilosa, con tiempos de 15–45 min (reducción significativa vs. convencional).

Limitaciones

- Escalado industrial no demostrado
- Alto consumo energético
- Erosión de equipos por cavitación

2.11.3 Tecnologías emergentes adicionales

- **Plasma no térmico**: Genera especies reactivas, reportado en fase preliminar

- **Radiación gamma**: Aceleración de hidrólisis, aplicación limitada
- **Procesamiento hidrotermal**: Agua subcrítica/supercrítica (T >374°C, P >221 bar)

2.12 Descripción mecanística de la formación de furfural

La comprensión detallada del mecanismo de reacción es fundamental para el diseño racional de catalizadores y condiciones de operación que maximicen la selectividad hacia furfural. Esta sección describe el estado del conocimiento actual sobre la secuencia de transformaciones químicas desde el polisacárido hemicelulósico hasta el producto furánico.

2.13 Hidrólisis de hemicelulosa → xilosa

2.13.1 Mecanismo de hidrólisis ácida de enlaces glucosídicos

La hidrólisis de la hemicelulosa procede mediante catálisis ácida específica de Brönsted, siguiendo un mecanismo A-1 (unimolecular ácida) [23]:

1. **Protonación del oxígeno glucosídico**:

$$\mathrm{R{-}O{-}R + H^+ \rightleftharpoons R{-}OH^+{-}R}$$

2. **Ruptura heterolítica del enlace C-O** (etapa determinante):

$$\mathrm{R{-}OH^+{-}R \longrightarrow R^+ + HOR}$$

   Generando un carbocatión oxocarbonio (forma resonante altamente estabilizada)

3. **Adición de agua**:

$$\mathrm{R^+ + H_2O \longrightarrow R{-}OH + H^+}$$

   Regenerando el catalizador ácido

2.13.2 Cinética de hidrólisis

La velocidad de hidrólisis sigue una cinética de pseudo-primer orden respecto al xilano:

$$r_{\text{hidrólisis}} = k_h[H^+][xilano] \tag{5}$$

La constante de velocidad k_h presenta dependencia de Arrhenius con energía de activación típica E_a = 110–130 kJ/mol.

2.13.3 Competencia hidrólisis/degradación

Un aspecto crítico es que tanto los enlaces glucosídicos del polímero como el monosacárido liberado (xilosa) son susceptibles a degradación ácida. Existe una ventana operacional óptima (típicamente 140–160°C, pH 1–2) donde la velocidad de hidrólisis es máxima y la degradación de xilosa es mínima.

2.14 Isomerización (xilosa ↔ xilulosa)

2.14.1 Rol de la isomerización en el mecanismo global

Existe evidencia experimental y computacional que indica que la deshidratación de pentosas procede más rápidamente desde la forma cetosa (xilulosa) que desde la aldosa (xilosa) [23]. Por esta razón, la isomerización aldosa-cetosa es una etapa relevante.

2.14.2 Mecanismo de isomerización

En medio ácido, la isomerización procede vía:

1. **Apertura del anillo hemi-acetal** de xilosa piranosa
2. **Tautomerización enólica** (forma abierta)
3. **Ciclación** formando xilulosa furanosa

En medio básico o con catalizadores de Lewis, el mecanismo es distinto:

- **Transposición 1,2 hidridica** (tipo Lobry de Bruyn-Alberda van Ekenstein)
- Mediado por complejos de coordinación metal-azúcar

2.14.3 Equilibrio xilosa/xilulosa

A pH neutro y temperatura ambiente, el equilibrio está fuertemente desplazado hacia xilosa (95 % xilosa, 5 % xilulosa). Sin embargo, a temperaturas de reacción (140–180°C) y en presencia de catalizadores de Lewis ($CrCl_3$, $AlCl_3$), se alcanzan composiciones más equilibradas (70 % xilosa, 30 % xilulosa), lo que explica la mayor actividad de catalizadores de Lewis en ciertos medios [33].

2.15 Deshidratación a furfural

2.15.1 Secuencia de deshidrataciones

La conversión de xilosa a furfural requiere la eliminación de tres moléculas de agua (net: $C_5H_{10}O_5 \rightarrow C_5H_4O_2 + 3\ H_2O$). El mecanismo más aceptado propone [23]:

1. **Primera deshidratación**: Eliminación 1,2 desde C-1/C-2 (forma acíclica de xilosa/xilulosa)
    - Formación de un intermediario dicarbonílico insaturado
2. **Segunda deshidratación**: Eliminación desde C-3/C-4
    - Generación de un compuesto con dos dobles enlaces conjugados
3. **Tercera deshidratación con ciclación intramolecular**:
    - Formación del anillo furánico vía ataque nucleofílico intramolecular del OH en C-5 sobre carbonilo en C-2
    - Pérdida final de H_2O y aromatización

2.15.2 Intermediarios propuestos

Diversos estudios mediante espectroscopía de RMN *in situ*, espectrometría de masas y cálculos DFT han identificado posibles intermediarios:

- **2,5-Dioxo-6-hidroxihexanal** ($C_6H_{10}O_4$)
- **3-Deoxipentosulosona**
- **Especies cíclicas parcialmente deshidratadas**

No obstante, la corta vida media de estos intermediarios (milisegundos a segundos) dificulta su aislamiento y caracterización inequívoca.

2.15.3 Catálisis ácida vs. catálisis de Lewis

Catálisis de Brönsted (H^+)

- Protona grupos hidroxilo, facilitando su salida como H_2O
- Estabiliza carbocationes intermediarios
- Activa grupo carbonilo para ciclaciones

Catálisis de Lewis (M^{n+})

- Coordina con oxígenos del azúcar, polarizando enlaces C-O
- Facilita isomerización aldosa-cetosa (mayor reactividad de xilulosa)
- Menor tendencia a promover degradación ácida del furfural
- Requiere medios menos acuosos (agua compite por sitios de coordinación)

La combinación sinérgica de ambos tipos de acidez (Brönsted + Lewis) ha mostrado resultados prometedores en varios estudios [33].

2.16 Reacciones secundarias (huminas, degradación)

2.16.1 Formación de huminas

Las huminas son el principal subproducto indeseado, representando típicamente 15–30 % de pérdida de carbono. Su formación procede vía [34]:

1. **Condensación aldólica de furfural**:
   - Furfural actúa como electrófilo (carbonilo) y nucleófilo (posición α)
   - Formación de dímeros, trímeros, oligómeros
   - Polimerización continua hasta precipitación
2. **Reacción de furfural con intermediarios de degradación de azúcares**:

- Compuestos dicarbonílicos
- Productos de fragmentación

3. **Policondensacion de azúcares degradados** (caramelización):
   - Independiente de furfural
   - Catálisis ácida de deshidrataciones múltiples

2.16.2 Cinética de formación de huminas

La velocidad de formación de huminas es de segundo orden respecto a la concentración de furfural (reacciones bimoleculares):

$$r_{\text{huminas}} = k_{\text{hum}}[furfural]^2[H^+] \tag{6}$$

Esto implica que mantener bajas concentraciones de furfural en el medio acuoso (mediante extracción in situ en sistemas bifásicos, o remoción continua en destilación reactiva) reduce drásticamente la formación de huminas.

2.16.3 Degradación directa de furfural

El furfural puede degradarse también vía:

- **Hidrólisis del anillo furánico**:

  $$\mathrm{C_5H_4O_2} + 2\,\mathrm{H_2O} \xrightarrow{\mathrm{H^+}} \text{acidos organicos}$$

  Formando ácido levulínico, ácido fórmico, etc.

- **Fragmentación térmica**:

  $$\mathrm{C_5H_4O_2} \xrightarrow{\mathrm{T}\,>220\ ^\circ\mathrm{C}} \qquad \text{productos de descomposición}$$

- **Reacciones redox**: En presencia de metales de transición, pueden ocurrir oxidaciones o reducciones indeseadas

La constante de velocidad de degradación k_{deg} es de primer orden en furfural y presenta alta energía de activación (Ea 110–130 kJ/mol), de ahí la importancia de controlar estrictamente la temperatura.

2.17 Evaluación de cada ruta catalítica

Esta sección constituye el núcleo técnico del capítulo, proporcionando un análisis detallado de cada ruta identificada en la Sección 2.2, empleando una estructura homogénea que facilita la comparación posterior.

2.18 Ruta homogénea con ácidos minerales

2.18.1 Catalizadores: H_2SO_4, HCl

Ácido sulfúrico (H_2SO_4) El ácido sulfúrico diluido (0.5–5 % p/p) es el catalizador industrial estándar para la producción de furfural desde la década de 1920 [27]. Su selección se fundamenta en:

- **Bajo costo**: USD 50–100/ton (calidad industrial)
- **Alta disponibilidad**: Producción mundial >280 millones ton/año
- **Fuerza ácida adecuada**: pKa_1 = -3 (ácido fuerte)
- **Estabilidad térmica**: No se descompone a las temperaturas de operación (140–180°C)

Ácido clorhídrico (HCl) Algunos procesos emplean HCl (1–3 % p/p) debido a reportes de mayor selectividad [26]:

- **Efecto del ion cloruro**: Cl^- actúa como catalizador nucleofílico, acelerando ciertas etapas
- **Mayor selectividad reportada**: Incrementos de 5–10 % vs. H_2SO_4 en condiciones comparables
- **Problema de corrosión**: Mucho más agresivo que H_2SO_4 (requiere aleaciones especiales)
- **Volatilidad**: Pérdidas de HCl por evaporación a alta temperatura

2.18.2 Condiciones típicas (T, pH, tiempo)

Temperatura

- **Rango operacional**: 140–180°C
- **Óptimo típico**: 150–165°C
- **Presión correspondiente**: 3–8 bar (autógena, vapor de agua)
- **Compromiso**: Mayor T acelera reacción pero también degradación

pH/Concentración ácida

- **H_2SO_4**: 1–5 % p/p (pH <1)
- **HCl**: 1–3 % p/p
- **Óptimo reportado**: 2–3 % H_2SO_4 para balance rendimiento/corrosión

Tiempo de residencia

- **Batch**: 30–120 minutos
- **Continuo (reactor tubular)**: 15–60 minutos
- **Dependencia**: Función de T, $[H^+]$, concentración de azúcar

Relación sólido/líquido

- **Biomasa/agua**: 1:4 a 1:10 (p/p)
- **Concentración de xilosa**: 2–10 % p/p
- **Compromiso**: Mayor concentración → mayor productividad volumétrica, pero mayor formación de huminas

2.18.3 Rendimientos reportados

Análisis de resultados

- **Rendimiento típico**: 45–55 % (molar, base xilosa)

Tabla 18: Rendimientos de furfural en ruta homogénea ácida (selección de literatura)

Referencia	Catalizador	Condiciones	Rendimiento (%)
Brownlee & Miner, 1948	H_2SO_4 2 %	170°C, 90 min	47
Marcotullio & de Jong, 2010	HCl 2 % + NaCl	170°C, 10 min	68
Mamman et al., 2008	H_2SO_4 4 %	160°C, 60 min	52
Danon et al., 2014	H_2SO_4 1.5 %	175°C, 20 min	49
Cai et al., 2014	H_2SO_4 2 %	160°C, 45 min	54

- **Mejor rendimiento reportado**: 68 % (con adición de sales, efecto cloruro)
- **Conversión de xilosa**: >95 % (prácticamente completa)
- **Selectividad**: 50–60 % (Selectividad = Rendimiento/Conversión)

2.18.4 Ventajas

1. **Tecnología madura y probada**: Más de 100 años de operación industrial, plantas comerciales operando en China, República Dominicana, Sudáfrica
2. **Simplicidad de implementación**: No requiere preparación compleja de catalizador ni equipos especializados más allá de resistencia a corrosión
3. **Alta conversión**: Prácticamente toda la xilosa alimentada reacciona (>95 %)
4. **Cinética rápida**: Tiempos de residencia relativamente cortos (30–120 min) permiten alta productividad volumétrica
5. **Bajo costo de catalizador**: H_2SO_4 es uno de los químicos industriales más baratos
6. **Escalabilidad demostrada**: Plantas de 5,000–50,000 ton/año de furfural en operación
7. **Flexibilidad de materia prima**: Procesa eficientemente diferentes fuentes de pentosanos (mazorcas de maíz, bagazo de caña, cascarilla de avena, residuos forestales)

2.18.5 Desventajas

1. **Baja selectividad inherente**:
   - Rendimiento de furfural limitado a 45–55 % (vs. 64 % teórico)

- 30–40 % del carbono se pierde en subproductos (huminas, ácidos orgánicos, CO_2)

2. **Formación masiva de huminas**:
   - 15–30 % de la xilosa se convierte en polímeros condensados insolubles
   - Genera problemas de ensuciamiento de equipos
   - Difícil disposición (residuo sólido contaminado con ácido)
3. **Corrosión severa**:
   - Requiere materiales de construcción especiales: acero inoxidable 316L, Hastelloy C-276, titanio grado 2, ladrillo ácido-resistente
   - Incremento del CAPEX: +40–60 % vs. acero al carbono
   - Costos de mantenimiento elevados
4. **Generación de efluentes ácidos**:
   - Corriente de vinazas con pH $<$2, alta DQO (50,000–100,000 mg/L)
   - Requiere neutralización (consumo de NaOH o $Ca(OH)_2$)
   - Generación de sales (Na_2SO_4, $CaSO_4$) que deben disponerse
   - Costo de tratamiento: USD 15–30 por m^3 de efluente
5. **Alto consumo energético**:
   - Separación del furfural por destilación azeotrópica
   - Consumo térmico: 3–5 kg vapor/kg furfural
   - Representa 30–40 % del costo operativo
6. **Catalizador no recuperable**:
   - H_2SO_4 se diluye en el proceso, no se puede reciclar directamente
   - Consumo continuo de ácido fresco
7. **Seguridad y salud ocupacional**:
   - Manejo de ácidos concentrados

- Riesgos de quemaduras químicas
- Emisiones potenciales de SO_2 (en caso de sobrecalentamiento)

2.18.6 Limitaciones industriales

Económicas

- **Margen estrecho**: Precio de venta furfural (USD 1,200–1,600/ton) vs. costo de producción (USD 800–1,200/ton)
- **Sensibilidad al costo de materia prima**: Representa 40–50 % del costo total
- **Economías de escala**: Solo rentable a escalas >5,000 ton/año

Ambientales

- **Huella de carbono**: Emisiones de CO_2 por degradación de azúcares y consumo energético
- **Generación de residuos**: 0.8–1.2 kg de residuos por kg de furfural
- **Presión regulatoria creciente**: Normativas ambientales más estrictas en vertimiento y emisiones

Técnicas

- **Dificultad de mejora de rendimiento**: Limitación termodinámica y cinética fundamental
- **Sensibilidad a impurezas**: Presencia de sales, metales, lignina afecta rendimiento
- **Control de proceso crítico**: Ventanas operacionales estrechas

2.19 Catalizadores sólidos (zeolitas, resinas, óxidos)

2.19.1 Zeolitas

Características generales Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos microporosos con fórmula general $M_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y]\cdot zH_2O$, donde M es un catión compensador de

carga. Presentan:

- **Estructura porosa ordenada**: Canales y cavidades de dimensiones moleculares (3–10 Å)
- **Sitios ácidos de Brönsted**: Grupos Si-OH-Al con acidez controlable (función de relación Si/Al)
- **Alta área superficial**: 300–900 m^2/g
- **Estabilidad térmica**: Hasta 600–800°C

Zeolitas evaluadas para producción de furfural

- **H-ZSM-5** (MFI, poro 5.5 Å):
  - Más estudiada para esta aplicación
  - Rendimiento: 40–60 % (base xilosa, 160°C, 2 h, medio acuoso)
  - Desactivación rápida por deposición de huminas en poros
- **H-β** (BEA, poro 7.6 × 6.4 Å):
  - Mayor tamaño de poro → menor restricción difusional
  - Rendimiento: 45–65 %
  - Mejor estabilidad que ZSM-5
- **H-Y** (FAU, poro 7.4 Å):
  - Cavidades grandes (supercavidades de 13 Å)
  - Rendimiento: 35–50 %
  - Menor acidez que ZSM-5 y β
- **Mordenita** (MOR):
  - Canales unidimensionales
  - Rendimiento: 30–45 %
  - Fuerte desactivación

Limitaciones de zeolitas

- **Desactivación por deposición de huminas**: Bloqueo de poros, pérdida de >50 % de actividad en 2–4 ciclos
- **Limitaciones difusionales**: Xilosa (PM 150) y furfural (PM 96) difunden lentamente en microporos
- **Hidrofilia**: Zeolitas convencionales son hidrofílicas, retienen agua en poros (competencia por sitios activos)
- **Lixiviación de Al**: En medio ácido acuoso a alta temperatura, pérdida gradual de sitios activos

2.19.2 Resinas de intercambio iónico

Estructura y propiedades Las resinas sulfonadas son polímeros orgánicos (típicamente poliestireno entrecruzado con divinilbenceno) funcionalizados con grupos $-SO_3H$:

- **Alta densidad de sitios ácidos**: 4–5 meq H^+/g
- **Macroporosidad**: Facilita acceso de moléculas grandes
- **Hidrofobicidad ajustable**: Según grado de entrecruzamiento

Resinas comerciales evaluadas

- **Amberlyst-15**:
  - T_{max} = 120°C (limitación crítica)
  - Rendimiento a 120°C, 4 h: 50–60 %
  - Degradación del polímero a T >130°C
- **Amberlyst-70**:
  - Mayor estabilidad térmica: T_{max} = 190°C
  - Rendimiento a 140°C, 2 h: 60–70 %
  - Más costosa que Amberlyst-15

- **Dowex 50WX2**:
  - Gelular (no macroporosa)
  - Rendimiento: 45–55 %
  - Mayor swelling en agua

Ventajas de resinas

- **Alta selectividad**: Menor formación de huminas que H_2SO_4 (10–15 % vs. 20–30 %)
- **Fácil separación**: Filtración simple
- **Reutilización**: 5–10 ciclos con regeneración
- **Menor corrosión**: Al no haber ácido libre, se pueden usar materiales más económicos

Limitaciones de resinas

- **Estabilidad térmica**: Amberlyst-15 no opera a temperaturas óptimas (>140°C)
- **Costo**: USD 30–80/kg (vs. USD 0.05/kg de H_2SO_4)
- **Desactivación**: Deposición de huminas, pérdida de grupos $-SO_3H$ por hidrólisis
- **Baja densidad aparente**: Requiere reactores más grandes

2.19.3 Óxidos metálicos y sales (catálisis de Lewis)

$CrCl_3$ y sales de cromo

- **Rendimiento excepcional**: 75–85 % en medios bifásicos (agua/MIBK, DMF, líquidos iónicos)
- **Mecanismo**: Coordinación Cr^{3+}-xilosa, facilitando isomerización y deshidratación
- **Limitación crítica**: **Toxicidad** (Cr^{VI} es carcinógeno Categoría 1A, generado por oxidación de Cr^{3+})
- **No viable para aplicación en alimentos/combustibles**

$FeCl_3$ y sales de hierro

- **Alternativa verde a $CrCl_3$**
- **Rendimiento**: 60–75 % en sistemas bifásicos [31]
- **Bajo costo**: USD 0.2–0.5/kg
- **Baja toxicidad**
- **Problema**: Pérdida de Fe por precipitación como $Fe(OH)_3$ a pH >3

$AlCl_3$, $SnCl_4$

- **Alta actividad catalítica**
- **Rendimiento**: 65–78 %
- **Limitaciones**: Hidrólisis en medio acuoso, formación de precipitados, corrosión

Óxidos anfóteros: ZrO_2, TiO_2, Nb_2O_5

- **Sitios ácidos de Lewis**: Cationes metálicos coordinativamente insaturados
- **Sitios básicos de Brönsted**: Grupos M-OH
- **Rendimiento**: 30–50 % (inferior a sales solubles)
- **Ventaja**: Recuperables, no tóxicos
- **Limitación**: Baja actividad en medio acuoso

2.19.4 Carbones sulfonados

- **Preparación**: Carbonización de azúcares/biomasa + sulfonación con H_2SO_4 fumante o ácido clorosulfónico
- **Densidad de sitios ácidos**: 0.5–2 meq/g (menor que resinas)
- **Estabilidad térmica**: >300°C
- **Hidrofobicidad**: Ajustable (favorable para adsorber furfural y minimizar degradación)

- **Rendimiento**: 45–60 %
- **Desactivación**: Moderada, regeneración por calcinación

2.20 Sistemas bifásicos

2.20.1 Fundamento de la extracción reactiva

El principio de los sistemas bifásicos es la **extracción in situ** del furfural formado en la fase acuosa ácida hacia una fase orgánica inmiscible, aprovechando el alto coeficiente de partición del furfural entre solventes orgánicos y agua (K_D = 4–10).

Beneficio cinético Al remover continuamente el furfural de la fase acuosa, se:

- **Desplaza el equilibrio químico** hacia la formación de producto (Le Chatelier)
- **Reduce la concentración de furfural en medio ácido**, minimizando reacciones de degradación (cinética de segundo orden en [furfural])
- **Protege el producto** en una fase orgánica donde es estable

2.20.2 Solventes empleados

Tabla 19: Solventes orgánicos evaluados para sistemas bifásicos furfural

Solvente	K_D	**Solubilidad en H_2O (%)**	**Origen**	**Seguridad**
MIBK	6–8	1.9	Petroquímico	Inflamable
Tolueno	4–5	0.05	Petroquímico	Tóxico
2-MTHF	5–7	14	Renovable	Inflamable
THF	3–4	Miscible	Petroquímico	Muy inflamable
γ-Valerolactona	7–9	100	Renovable	Seguro
Acetato de etilo	4–5	8.7	Renovable	Inflamable

Metil isobutil cetona (MIBK)

- **Estándar industrial** para extracción de furfural
- K_D = 6–8 (excelente)

- Baja solubilidad en agua (1.9 %) → pérdidas mínimas
- Punto de ebullición 116°C → fácil recuperación por destilación
- Inflamable (Punto de inflamación 14°C)

γ-Valerolactona (GVL)

- **Solvente verde emergente** (derivado de biomasa)
- K_D = 7–9 (superior a MIBK)
- Alta estabilidad térmica y química
- No inflamable, baja toxicidad
- Completamente miscible con agua (requiere salting-out para separación)
- Rendimientos reportados: 70–78 % [31]

2-Metiltetrahidrofurano (2-MTHF)

- Derivado de biomasa (vía hidrogenación de furfural)
- K_D = 5–7
- Menor toxicidad que THF
- Inflamable

2.20.3 Configuraciones de proceso

Batch con separador

1. Reactor agitado con fase acuosa (azúcar + catalizador) y fase orgánica
2. Agitación vigorosa para maximizar área interfacial
3. Al final del tiempo de reacción, separación de fases por decantación
4. Destilación de fase orgánica para recuperar furfural

Continuo con extractor integrado

1. Reactor continuo (CSTR o tubular) para deshidratación
2. Columna de extracción líquido-líquido integrada
3. Fase orgánica circula en contracorriente
4. Separación continua de fases

Destilación reactiva

- Concepto: Combinación de reacción y separación en una sola unidad
- Furfural formado se evapora continuamente del medio acuoso
- Muy efectivo, pero requiere temperaturas >100°C a presión atmosférica
- Complejidad de diseño y control

2.20.4 Rendimientos y selectividad

Tabla 20: Rendimientos en sistemas bifásicos (selección)

Sistema	Catalizador	Condiciones	Rdto (%)
H_2O/MIBK	H_2SO_4 2 %	170°C, 1 h	62
H_2O/Tolueno	HCl 1.5 %	160°C, 2 h	58
H_2O/GVL	$FeCl_3$ 10 mM	140°C, 30 min	74
H_2O/2-MTHF	Amberlyst-70	140°C, 90 min	68

Mejora respecto a sistemas monofásicos

- **Incremento de rendimiento**: +10–25 puntos porcentuales
- **Reducción de formación de huminas**: De 20–30 % a 5–10 %
- **Productividad volumétrica**: Similar o superior (tiempos de reacción menores)

2.20.5 Ventajas

1. **Alto rendimiento**: 60–85 %, acercándose al límite termodinámico

2. **Mínima degradación de producto**
3. **Menor formación de huminas**
4. **Producto más puro**: Furfural se concentra en fase orgánica libre de azúcares y sales
5. **Flexibilidad de catalizador**: Compatible con homogéneos, heterogéneos, Lewis
6. **Menor consumo energético de separación**: Se destila solo la fase orgánica (menor volumen)

2.20.6 Desventajas

1. **Complejidad operacional**:
   - Requiere agitación vigorosa (alto consumo energético)
   - Necesidad de separadores líquido-líquido
   - Sistemas de control más complejos
2. **Costo de solvente**:
   - Inversión inicial en inventario de solvente
   - Necesidad de columna de recuperación de solvente
   - Pérdidas de solvente por solubilidad en agua (1–5 % dependiendo del solvente)
   - Pérdidas por volatilización
3. **Seguridad**:
   - Mayoría de solventes son inflamables
   - Riesgo de explosión en caso de fuga
   - Requiere sistemas de detección y supresión de incendios
4. **Emulsificación**:
   - Formación de emulsiones estables en presencia de impurezas de biomasa
   - Dificultad de separación de fases

- Necesidad de agentes coalescentes

5. **Escalado**:
   - Dificultad de mantener área interfacial en reactores grandes
   - Mayor número de equipos que sistema monofásico
   - CAPEX +30–50 % vs. proceso convencional
6. **Experiencia industrial limitada**:
   - Solo plantas piloto operando
   - No existe proceso comercial bifásico a gran escala

2.21 Fase vapor

2.21.1 Descripción del proceso

1. **Preparación del alimento**:
   - Solución acuosa de xilosa (5–20 % p/p)
   - Opcionalmente pre-concentrada por evaporación
2. **Vaporización**:
   - Temperatura: 200–300°C
   - Presión reducida (50–200 mbar) para evitar descomposición térmica
   - Alternativamente: Arrastre con gas inerte (N_2, CO_2) a presión atmosférica
3. **Reacción catalítica**:
   - Lecho fijo de catalizador sólido ácido
   - Temperatura del lecho: 250–350°C
   - Tiempo de contacto: 1–10 segundos
   - Presión: 1–5 bar
4. **Separación**:

- Condensación fraccionada
- Agua + xilosa no convertida (reflujo)
- Furfural (producto)
- Gases incondensables (CO_2, CO) purga

2.21.2 Catalizadores para fase vapor

Fosfatos metálicos

- **$AlPO_4$**:
  - Acidez moderada de Brönsted y Lewis
  - Estabilidad térmica hasta 800°C
  - Rendimiento: 50–65 %
  - Desactivación gradual por deposición de coque
- **Pirofosfatos (TiP_2O_7, ZrP_2O_7)**:
  - Alta selectividad reportada (70–75 %)
  - Mayor resistencia a coque que $AlPO_4$
  - Costo de síntesis elevado

Zeolitas modificadas

- **H-ZSM-5 dealuminizada**:
  - Relación Si/Al >100
  - Menor densidad de sitios ácidos fuertes → menor coque
  - Rendimiento: 55–68 %
  - Desactivación en 2–6 horas de operación

Óxidos mixtos

- **TiO_2-ZrO_2**:
  - Sitios ácidos de Lewis fuertes
  - Buena estabilidad térmica
  - Rendimiento: 45–60 %
- **WO_3/ZrO_2**:
  - Superácido sólido
  - Alta actividad pero desactivación muy rápida

2.21.3 Ventajas

1. **Eliminación del problema de huminas solubles**:
   - Formación de coque en catalizador (sólido), no en solución
   - Facilita regeneración (combustión de coque)
2. **No requiere manejo de agua líquida ácida**:
   - Reducción drástica de efluentes líquidos
   - Menor corrosión (gases menos agresivos que líquidos)
3. **Alta selectividad en casos optimizados**: 65–80 %
4. **Operación continua en lecho fijo**:
   - Simplicidad conceptual
   - Escalable
5. **Producto gaseoso**:
   - Separación por condensación fraccionada (más simple que destilación)
6. **Catalizador regenerable**:
   - Combustión de coque en aire a 450–550°C

- Recuperación de actividad del 80–95 %

2.21.4 Desventajas

1. **Consumo energético extremadamente alto**:
   - Vaporización de agua (2,260 kJ/kg calor latente)
   - Para solución 10 % xilosa: se debe vaporizar 9 kg agua por 1 kg azúcar
   - Consumo térmico estimado: 8–15 MJ/kg furfural (vs. 3–5 MJ/kg en proceso líquido)
   - Representa 50–60 % del costo operativo
2. **Deposición de coque**:
   - Desactivación rápida: 2–6 horas de operación
   - Necesidad de reactores duales (uno operando, otro regenerando)
   - Ciclos frecuentes de regeneración (pérdida de productividad)
   - Pérdida gradual de área superficial del catalizador (sinterización)
3. **Conversión limitada por paso único**:
   - Típicamente 40–60 % de conversión de xilosa
   - Necesidad de separación y reciclo de xilosa no convertida
   - Complejidad adicional del tren de separación
4. **Dificultad de vaporización de azúcares**:
   - Xilosa tiene baja presión de vapor
   - Tendencia a caramelización antes de volatilizar
   - Requiere presión reducida o arrastre con gas (costo adicional)
5. **Formación de subproductos gaseosos**:
   - CO, CO_2, H_2O por descomposición térmica
   - Pérdida de rendimiento de carbono

6. **Falta de desarrollo industrial**:
   - Solo estudios a escala laboratorio y micro-piloto
   - No existe proceso comercial
   - Incertidumbre técnica y económica
7. **Materiales de construcción**:
   - Altas temperaturas requieren aleaciones especiales (Inconel, Hastelloy)
   - CAPEX elevado

2.22 Rutas asistidas

2.22.1 Calentamiento por microondas

Estudios representativos Weingarten et al. (2010) [25] reportaron:

- **Sistema**: Agua/MIBK bifásico, H_2SO_4 0.01 M, microondas 2.45 GHz
- **Condiciones**: 180°C, 5 min
- **Rendimiento**: 74 % (vs. 62 % en calentamiento convencional a 180°C, 30 min)
- **Observación**: Efecto combinado de calentamiento rápido + extracción bifásica

Mecanismo de mejora

- **Calentamiento ultra-rápido**: Se alcanza temperatura de reacción en 30–60 s (vs. 10–20 min convencional), minimizando exposición a temperaturas intermedias donde la degradación es significativa
- **Calentamiento selectivo**: Moléculas polares (agua, ácidos) se calientan preferencialmente
- **Puntos calientes**: Posibles regiones de alta temperatura localizadas que aceleran reacción sin calentar todo el volumen

Limitaciones

- **Escalado**: Profundidad de penetración de microondas limitada (5 cm a 2.45 GHz en agua)
  - Volúmenes >10 L requieren diseños especiales (múltiples magnetrones, guías de onda)
- **Eficiencia energética**: Conversión eléctrica → microondas 50–60 %, luego microondas → calor 70–90 %. Eficiencia global 35–54 % (vs. 70–85 % en calentamiento eléctrico resistivo, 80–90 % en vapor)
- **Costo de capital**: Reactores de microondas industriales USD 100,000–500,000 (vs. USD 20,000–80,000 para reactor convencional equivalente)
- **Operación continua**: Difícil implementación (requiere cavidades resonantes de flujo continuo, complejidad alta)

Evaluación crítica

- **Ventaja real**: Reducción de tiempo de reacción (factor 4–6), lo que puede traducirse en menor tamaño de reactor
- **Desventaja**: Alto costo energético y de capital que probablemente no compensa la mejora de rendimiento (12 puntos porcentuales en el estudio citado)
- **Aplicación potencial**: Plantas de escala pequeña (<500 ton/año) o producción de especialidades de alto valor

2.22.2 Asistencia por ultrasonido

Fundamento El ultrasonido de potencia (20–100 kHz, 20–500 W/cm^2) genera cavitación acústica:

1. Formación de microburbujas en zonas de baja presión de la onda
2. Crecimiento de burbujas en ciclos subsiguientes
3. Colapso violento de burbujas (implosión) cuando alcanzan tamaño crítico
4. Generación de condiciones extremas localizadas:

- Temperatura: 5,000 K (duración: μs)
- Presión: 1,000 bar
- Velocidades de calentamiento/enfriamiento: $> 10^9$ K/s

Efectos en el sistema de reacción

- **Mejora de transferencia de masa**:
  - Micromezclado intenso
  - Erosión de capas límite
  - Fragmentación de partículas de biomasa (si se procesa directamente)
- **Activación química**:
  - Generación de radicales •OH por pirólisis de H_2O en puntos calientes
  - Posible activación de enlaces C-O
- **Activación mecánica**:
  - Generación de defectos en catalizadores sólidos
  - Prevención de aglomeración

Resultados reportados Dutta et al. (2012) [5] reportaron:

- **Sistema**: Xilosa en H_2O, H_2SO_4 2 %, ultrasonido 24 kHz, 300 W
- **Condiciones**: 140°C, 30 min
- **Rendimiento**: 61 % (vs. 48 % sin ultrasonido)
- **Observación**: Reducción del tiempo a la mitad para mismo rendimiento

Limitaciones

- **Escalado**:
  - Atenuación de ultrasonido en líquidos (efectivo solo cerca del transductor)

  - Volúmenes >50 L requieren múltiples transductores
  - Distribución no uniforme de energía
- **Consumo energético**:
  - Típicamente 1–5 kW por litro de volumen efectivo
  - Eficiencia de conversión eléctrica → acústica 30–50 %
  - Costo energético alto
- **Erosión de equipos**:
  - Cavitación erosiona superficies metálicas
  - Vida útil de transductores limitada (2,000–5,000 h)
- **Generación de calor**:
  - >90 % de la energía acústica se disipa como calor
  - Necesidad de refrigeración intensiva
- **Costo de equipamiento**:
  - Reactores ultrasónicos industriales USD 50,000–300,000

Evaluación crítica

- **Mejora observada**: Moderada (10–15 puntos porcentuales de rendimiento, o factor 2 en tiempo)
- **Costo-beneficio**: Probablemente desfavorable para producción de commodity (furfural)
- **Aplicación potencial**: Procesamiento directo de biomasa (hidrólisis + deshidratación integrados, aprovechando fragmentación mecánica)

2.22.3 Otras tecnologías emergentes

Agua subcrítica/supercrítica

- **Condiciones**: T >200°C, P >50 bar (subcrítico); T >374°C, P >221 bar (supercrítico)
- **Principio**: Agua actúa como ácido y base simultáneamente (autoprotólisis), elimina necesidad de catalizador
- **Rendimiento**: 40–60 % (alta degradación por severidad)
- **Limitación**: Equipamiento de alta presión (CAPEX), alto consumo energético

Plasma no térmico

- **Concepto**: Descarga eléctrica genera especies reactivas (e^-, •OH, •H, O*, etc.)
- **Estudios**: Solo escala laboratorio (<100 mL)
- **Rendimiento**: Variable, 30–70 %
- **Estado**: Investigación básica, lejos de aplicación

2.23 Comparación global de rutas

Esta sección integra los resultados de la evaluación individual en una comparación sistemática multicriterio que permitirá identificar la ruta más adecuada para el contexto específico del proyecto (biomasa de café, proceso de Huber, localización en Manizales).

2.24 Rendimiento a furfural (%)

Análisis

- **Mayor rendimiento**: Sistemas bifásicos con catalizadores de Lewis ($CrCl_3$, $FeCl_3$) alcanzan 75–85 %, muy cercano al límite termodinámico
- **Mejor relación rendimiento/madurez**: Bifásico H_2O/MIBK con H_2SO_4 (62–68 %), tecnología semi-industrial
- **Ruta convencional**: Homogénea 45–55 %, penalizada pero operando comercialmente

Tabla 21: Comparación de rendimientos molares de furfural (base xilosa)

Ruta catalítica	**Rdto típico (%)**	**Rdto máximo reportado (%)**
Homogénea (H_2SO_4)	45–55	68 (HCl + NaCl)
Heterogénea (zeolitas)	40–60	65 (H-β)
Heterogénea (resinas)	50–70	72 (Amberlyst-70)
Heterogénea (Lewis)	60–75	85 ($CrCl_3$/GVL)
Bifásica (H_2O/MIBK)	60–75	78 ($FeCl_3$/GVL)
Fase vapor	45–65	75 (TiP_2O_7)
Microondas bifásico	65–75	74
Ultrasonido	55–65	61
Teórico	**64**	**100 (estequiométrico)**

2.25 Selectividad

La selectividad se define como:

$$S = \frac{\text{Rendimiento de furfural}}{\text{Conversión de xilosa}} \times 100\,\% \tag{7}$$

Tabla 22: Selectividad hacia furfural (conversión típica >90 % en todos los casos)

Ruta	**Selectividad (%)**	**Pérdida por huminas (%)**
Homogénea	50–60	20–30
Zeolitas	45–65	15–25
Resinas	55–75	10–20
Lewis (bifásico)	70–85	5–10
Bifásico convencional	65–80	8–15
Fase vapor	50–70	<5 (coque sólido)

Observaciones

- Los sistemas bifásicos destacan por minimizar la formación de huminas solubles
- Fase vapor convierte huminas en coque sólido (más fácil de manejar, pero desactiva catalizador)
- Resinas sulfonadas muestran selectividad intermedia-alta con tecnología relativamente madura

2.26 Severidad de operación

Tabla 23: Severidad de condiciones de operación

Ruta	T (°C)	P (bar)	pH	Corrosividad
Homogénea	150–180	4–10	<1	Muy alta
Zeolitas	140–180	4–10	3–5	Moderada
Resinas	120–160	2–6	2–4	Baja-Moderada
Lewis bifásico	120–160	2–6	2–5	Baja
Bifásico conv.	150–180	4–10	<1	Alta
Fase vapor	250–350	1–5	N/A	Moderada

Análisis de severidad

- **Menor severidad**: Catálisis heterogénea con resinas a 120–140°C, pH 2–3
- **Mayor severidad**: Fase vapor a 250–350°C (aunque pH neutro, la temperatura extrema impone desafíos)
- **Corrosividad**: Principal factor de costo en rutas homogéneas (requiere Hastelloy, titanio)

2.27 Complejidad del proceso

Tabla 24: Evaluación de complejidad operacional

Ruta	N° equipos principales	Control	Complejidad global (escala 1–5)
Homogénea batch	4	Simple	2
Homogénea continua	6	Moderado	3
Heterogénea lecho fijo	5	Moderado	3
Bifásica batch	7	Complejo	4
Bifásica continua	10–12	Muy complejo	5
Fase vapor	8	Complejo	4
Microondas	6	Complejo	4

Desglose de complejidad Homogénea continua:

1. Reactor CSTR o tubular

2. Sistema de calentamiento
3. Separador flash (furfural + agua)
4. Columna de destilación
5. Sistema de neutralización de efluentes
6. Tanques de almacenamiento

Bifásica continua:

1. Reactor bifásico agitado
2. Separador líquido-líquido
3. Columna de extracción (opcional, mejora eficiencia)
4. Destilación de fase orgánica (recuperación furfural)
5. Destilación de solvente (reciclaje)
6. Tratamiento de fase acuosa
7. Coalescedor (prevención emulsiones)
8. Sistema de calentamiento
9. Torres de enfriamiento
10. Tanques múltiples
11. Sistema de control avanzado (DCS)
12. Sistema de seguridad (detección inflamables)

2.28 Escalabilidad industrial

TRL (Technology Readiness Level):

- 1–3: Investigación básica
- 4–6: Desarrollo tecnológico (laboratorio → piloto)
- 7–8: Demostración (pre-comercial)

Tabla 25: Evaluación de escalabilidad y madurez tecnológica (TRL)

Ruta	TRL	Escala demostrada	Plantas operando
Homogénea	9	50,000 ton/año	>20 (mundial)
Zeolitas	4–5	Laboratorio	0
Resinas	5–6	Piloto (1 ton/año)	0
Lewis bifásico	4–5	Laboratorio	0
Bifásico conv.	6–7	Piloto (10 ton/año)	0
Fase vapor	3–4	Laboratorio	0
Microondas	3–4	Laboratorio	0

- 9: Operación comercial

Implicaciones

- **Riesgo técnico mínimo**: Homogénea (TRL 9)
- **Riesgo técnico alto**: Todas las alternativas (TRL 3–7), requieren desarrollo adicional
- **Para implementación a corto plazo** (2–3 años): Solo homogénea y posiblemente bifásica convencional son viables
- **Para implementación a mediano plazo** (5–10 años): Resinas y bifásica con Lewis podrían madurar

2.29 Compatibilidad con biomasa seleccionada

2.29.1 Análisis específico para soca + cascarilla de café

Características relevantes de la materia prima

- **Contenido de cenizas**: 3–8 % (moderado-alto, principalmente K_2O, CaO, SiO_2)
- **Contenido de lignina**: 18–33 % (puede interferir en procesamiento)
- **Contenido de xilosa en hemicelulosa**: 58–68 % (excelente)
- **Presencia de compuestos fenólicos**: Ácido clorogénico, cafeína (trazas)

Tabla 26: Compatibilidad con biomasa de café (escala 1–5)

Ruta	Tolerancia cenizas	Efecto lignina	Pre-trat. requerido	Puntuación
Homogénea	Alta	Bajo	Mínimo	5
Zeolitas	Baja	Alto	Filtración	2
Resinas	Media	Medio	Filtración	3
Lewis bifásico	Alta	Bajo	Mínimo	5
Bifásico conv.	Alta	Bajo	Mínimo	5
Fase vapor	Baja	Alto	Filtración	2

Evaluación de compatibilidad

Observaciones

- **Homogénea y bifásica convencional**: Muy tolerantes a impurezas (catalizador homogéneo, no se envenena)
- **Catálisis heterogénea**: Sensible a deposición de cenizas y lignina en poros/superficie activa
- **Fase vapor**: Altamente sensible (las cenizas se volatilizan parcialmente y se depositan en catalizador)
- **Pre-tratamiento**: Filtración a <10 μm incrementa costo pero mejora compatibilidad con heterogéneos

2.30 Selección de la ruta catalítica óptima

Con base en la evaluación exhaustiva de la Sección 2.5, procedemos a la selección fundamentada de la ruta catalítica más adecuada para el contexto específico del proyecto.

2.31 Justificación técnica

2.31.1 Análisis multicriterio ponderado

Se establece el siguiente sistema de ponderación:

Tabla 27: Criterios de selección y ponderación

Criterio	**Peso (%)**	**Justificación**
Rendimiento	25	Impacto directo en economía
Escalabilidad/Madurez	25	Viabilidad de implementación
Complejidad operacional	20	Costos OPEX, confiabilidad
Compatibilidad biomasa	15	Específico al proyecto
Severidad/Corrosión	15	Impacto en CAPEX
Total	**100**	

2.31.2 Matriz de evaluación

Tabla 28: Evaluación multicriterio (calificación 1–10)

Ruta	**Rdto** (25 %)	**Escal.** (25 %)	**Complejidad** (20 %)	**Compatib.** (15 %)	**Severidad** (15 %)	**Total ponderado**
Homogénea	6	10	8	10	3	**7.25**
Resinas	7	6	7	6	8	**6.85**
Bifásica	9	7	4	10	6	**7.15**
Fase vapor	7	4	5	4	6	**5.45**

Análisis de resultados

- **Primera opción (7.25 pts): Ruta homogénea convencional**
  - Lidera por su escalabilidad perfecta (TRL 9) y compatibilidad total con biomasa de café
  - Penalizada severamente por corrosividad (requiere materiales especiales)
  - Rendimiento moderado pero suficiente para viabilidad económica demostrada
- **Segunda opción (7.15 pts): Sistema bifásico H_2O/MIBK**
  - Máximo rendimiento (9/10)
  - Escalabilidad aceptable (TRL 6–7, plantas piloto operando)
  - Penalizada por alta complejidad operacional
  - Excelente compatibilidad con biomasa
- **Tercera opción (6.85 pts): Resinas sulfonadas**

- Balance intermedio en todos los criterios
- Limitada por escalabilidad no demostrada

2.32 Justificación económica (nivel conceptual)

2.32.1 Estimación preliminar de costos (base: 1,000 ton furfural/año)

Tabla 29: Estimación comparativa de costos (USD/ton furfural)

Concepto	Homogénea	Bifásica	Resinas
CAPEX (amortizado a 10 años)			
Equipos principales	180	280	220
Materiales especiales	120	60	40
Instalación	90	140	110
Subtotal CAPEX	**390**	**480**	**370**
OPEX			
Materia prima (xilosa)	320	240	260
Catalizador	15	25	80
Energía	180	120	140
Tratamiento efluentes	80	30	40
Mano de obra	60	90	70
Mantenimiento	50	70	45
Subtotal OPEX	**705**	**575**	**635**
COSTO TOTAL	**1,095**	**1,055**	**1,005**

Observaciones económicas

- **Menor costo**: Resinas (USD 1,005/ton), por menor consumo energético y menor tratamiento de efluentes
- **Sistema bifásico**: Intermedio (USD 1,055/ton), beneficiado por mayor rendimiento (menor costo de materia prima) y menor energía de separación
- **Homogénea**: Mayor costo (USD 1,095/ton), penalizada por bajo rendimiento y alto tratamiento de efluentes
- **Precio de venta de furfural**: USD 1,200–1,600/ton → Margen de 10–50 %

2.32.2 Análisis de sensibilidad

El factor más crítico es el **rendimiento de furfural**, que determina directamente el consumo de materia prima (40–50 % del costo total). Una variación de rendimiento de 50 % a 70 % reduce el costo en USD 150/ton.

2.32.3 Requerimientos del proceso downstream

El proceso de Huber et al. requiere:

- **Furfural puro**: >98 % pureza (típicamente obtenida por destilación)
- **Concentración de alimentación**: 5–20 % p/p furfural en fase orgánica (acetona o solvente compatible)
- **Ausencia de venenos catalíticos**: Azufre (<10 ppm), cloruros (<50 ppm), metales pesados (<5 ppm)

2.32.4 Evaluación de compatibilidad

Tabla 30: Compatibilidad con etapas posteriores del proceso de Huber

Aspecto	Homogénea	Bifásica	Resinas
Pureza de furfural	98–99 %	99–99.5 %	98–99 %
Contenido de azufre	50–200 ppm	10–50 ppm	<10 ppm
Contenido de Cl^-	<20 ppm	<10 ppm	<5 ppm
Adaptación requerida	Ninguna	Mínima	Mínima
Compatibilidad	**Alta**	**Muy Alta**	**Muy Alta**

Conclusión Todas las rutas evaluadas son compatibles con el proceso de Huber tras destilación estándar. La ruta bifásica presenta ligera ventaja por menor contenido de impurezas.

2.32.5 Esquema de integración propuesto

1. **Pre-tratamiento de biomasa**:

- Secado de soca y cascarilla (15 % humedad)
- Molienda a <5 mm
- Mezcla 60:40 soca:cascarilla

2. **Hidrólisis ácida de hemicelulosa**:
   - H_2SO_4 2 %, 150°C, 60 min, L/S = 6:1
   - Filtración de sólidos (celulosa + lignina) → combustible en caldera
   - Hidrolizado de xilosa (3–5 % p/p)
3. **Deshidratación a furfural** (RUTA SELECCIONADA):
   - **Opción A (conservadora)**: Homogénea continua, H_2SO_4 2 %, 165°C, 45 min
   - **Opción B (optimizada)**: Bifásica H_2O/MIBK, H_2SO_4 1.5 %, 160°C, 30 min
4. **Separación y purificación**:
   - Destilación azeotrópica furfural-agua
   - Pureza >98.5 %
   - Rendimiento de separación >95 %
5. **Condensación aldólica** (Huber Etapa 2):
   - Furfural + acetona, NaOH 2 %, 50°C, 5 h
   - Producto: F-Ac-F (C_{13} keto-alkene)
6. **Hidrogenación** (Huber Etapa 3):
   - Pd/C, H_2 50 bar, 150°C
   - Producto: H-FAF saturado
7. **Hidrodesoxigenación** (Huber Etapa 4):
   - Pt-Re/C, H_2 40 bar, 250°C
   - Producto: alcanos C_8–C_{13} (SAF)

2.32.6 Oportunidades de integración energética

- **Combustión de residuo lignocelulósico** (sólido de filtración): Generación de vapor para proceso (satisface 60–80 % de demanda térmica)
- **Integración de corrientes de calor**: Precalentamiento de alimentación con enfriamiento de productos
- **Recuperación de H_2** no convertido en etapas de hidrogenación

2.33 Estrategia de operación propuesta

2.34 Tipo de reactor

2.34.1 Selección: Reactor continuo de tanque agitado (CSTR) con sistema bifásico opcional

Justificación

- **Flexibilidad**: Permite operar en modo monofásico (homogéneo convencional) o bifásico con modificación mínima
- **Control de temperatura**: Excelente control térmico por mezcla perfecta
- **Escalabilidad**: Tecnología estándar, proveedores múltiples
- **Operación continua**: Mayor productividad que batch

Especificaciones preliminares

- **Volumen útil**: 15 m^3 (para producción de 1,000 ton furfural/año)
- **Tiempo de residencia**: 45 min (modo homogéneo), 30 min (modo bifásico)
- **Agitación**: Turbina Rushton, 150 rpm, P/V = 2 kW/m^3
- **Material**: Titanio Grado 2 (corrosión) o acero 316L recubierto con PTFE
- **Presión de diseño**: 15 bar (operación a 6–8 bar)
- **Temperatura de diseño**: 200°C (operación a 160–165°C)

2.35 Condiciones preliminares

2.35.1 Escenario base (Homogéneo)

- **Alimentación**: Hidrolizado de xilosa 4 % p/p + H_2SO_4 2 % p/p
- **Temperatura**: 165°C
- **Presión**: 7 bar (autógena)
- **Tiempo de residencia**: 45 min
- **Conversión esperada**: 96 %
- **Rendimiento esperado**: 52 %

2.35.2 Escenario optimizado (Bifásico)

- **Fase acuosa**: Hidrolizado xilosa 5 % + H_2SO_4 1.5 %
- **Fase orgánica**: MIBK (relación volumétrica 1:1 con fase acuosa)
- **Temperatura**: 160°C
- **Presión**: 6 bar
- **Tiempo de residencia**: 30 min
- **Conversión esperada**: 94 %
- **Rendimiento esperado**: 68 %

2.36 Consideraciones de diseño

2.36.1 Transferencia de calor

- **Reacción endotérmica**: Requiere suministro continuo de calor (50 kJ/mol xilosa)
- **Sistema de calentamiento**: Chaqueta de vapor (180°C, 10 bar) o resistencias eléctricas de inmersión
- **Área de transferencia**: 8–12 m^2 (para reactor de 15 m^3)

2.36.2 Control de proceso

- **Lazos de control primarios**:
  1. Temperatura (PID, manipula flujo de vapor)
  2. Nivel (PI, manipula flujo de salida)
  3. Presión (P, válvula de alivio)
- **Control avanzado (opcional)**:
  - Cromatógrafo en línea (GC-FID) para monitoreo de furfural
  - Control predictivo (MPC) para optimización de rendimiento

2.36.3 Separación de fases (modo bifásico)

- **Separador gravimétrico**: Volumen = 5 m^3, tiempo de residencia 15 min
- **Coalescedor**: Para minimizar arrastre de gotículas (eficiencia >99 %)
- **Bombas de reciclo**: Fase orgánica se recircula al reactor tras separación

2.36.4 Recuperación de furfural

- **Columna de destilación**: 20–30 platos teóricos
- **Destilado**: Azeótropo furfural-agua (65 % furfural, 35 % agua)
- **Segunda destilación**: Deshidratación con arrastre (tolueno o xileno)
- **Producto final**: Furfural >98.5 %, <0.5 % agua

2.36.5 Tratamiento de efluentes

- **Neutralización**: $Ca(OH)_2$ hasta pH 6–7 (precipita $CaSO_4 \cdot 2H_2O$)
- **Separación de sólidos**: Filtro prensa
- **Tratamiento biológico**: Reactor anaerobio (DQO 50,000 → 5,000 mg/L) + aerobio (5,000 → 500 mg/L)

- **Disposición final**: Vertimiento cumpliendo normativa colombiana (Res. 631/2015)

Conclusiones

1. Se identificaron y evaluaron sistemáticamente **cinco categorías principales de rutas catalíticas** para la producción de furfural: homogénea (ácidos minerales), heterogénea (catalizadores sólidos), bifásica (extracción reactiva), fase vapor, y asistidas por tecnologías de intensificación.

2. El análisis mecanístico reveló que la **limitación fundamental del proceso** es la baja selectividad (50–60 % típicamente) causada por reacciones paralelas de degradación de xilosa y reacciones consecutivas de polimerización de furfural (huminas).

3. Los **sistemas bifásicos** presentan el mejor desempeño técnico (rendimientos 60–85 %), al extraer continuamente el furfural de la fase acuosa ácida y protegerlo de degradación en una fase orgánica.

4. Sin embargo, la **ruta homogénea convencional** (H_2SO_4 2 %, 165°C, 45 min) obtuvo la calificación más alta (7.25/10) en el análisis multicriterio ponderado, debido a su **madurez tecnológica** (TRL 9), escalabilidad demostrada, y compatibilidad total con la biomasa de café seleccionada.

5. El sistema bifásico H_2O/MIBK obtuvo la segunda calificación (7.15/10) y se recomienda como **ruta de optimización a mediano plazo**, con potencial de incrementar el rendimiento de

3 Condensacion aldolica

La segunda etapa del proceso de Huber et al. constituye una transformación clave donde el furfural obtenido en la Etapa 1 (deshidratación) reacciona con acetona para formar un intermedio de peso molecular superior (furfural-acetona-furfural, F-Ac-F), esencial para alcanzar el rango jet/diésel en el producto final. A diferencia de la primera etapa (irreversible, impulsada por deshidratación), esta etapa es reversible y requiere control preciso de condiciones de equilibrio y cinética de reacción.

3.0.1 Relevancia en la cascada catalítica de Huber

La condensación aldólica (Etapa 2) cumple funciones críticas:

1. **Incremento de peso molecular**: De 96 g/mol (furfural) a 218 g/mol (F-Ac-F), aproximación al rango C_8–C_{13} requerido
2. **Formación de estructura conjugada**: Generación de sistema π extendido (dienona) que facilita hidrogenación selectiva en Etapa 3
3. **Acoplamiento de dos moléculas furfurales**: Mediante acetona como puente, consolidando la estructura futura del alcano
4. **Rendimiento reportado**: 96 % según Huber et al. (2006), dependiente críticamente de catalizador y condiciones

3.0.2 Posición en el proceso global

$$\text{Biomasa} \xrightarrow[\text{Etapa 1}]{\text{Deshidratación}} \text{Furfural} \xrightarrow[\text{Etapa 2}]{\text{Condensación}} \text{F-Ac-F} \xrightarrow[\text{Etapa 3}]{\text{Hidrogenación}} \text{H-FAF} \xrightarrow[\text{Etapa 4}]{\text{HDO}} \text{Alcanos } C_8\text{–}C_{13} \tag{8}$$

3.1 Reacción global y estequiometría

3.2 Ecuación global de condensación aldólica

La reacción de condensación aldólica entre furfural y acetona procede según:

$$2\ C_5H_4O_2 + C_3H_6O \rightarrow C_{13}H_{14}O_3 + H_2O \tag{9}$$

Donde:

- **Furfural**: $C_5H_4O_2$, PM = 96 g/mol (materia prima de Etapa 1)
- **Acetona**: C_3H_6O, PM = 58 g/mol (coagente, parcialmente recuperable)
- **Furfural-acetona-furfural (F-Ac-F)**: $C_{13}H_{14}O_3$, PM = 218 g/mol (producto deseado)

- **Agua**: H_2O, PM = 18 g/mol (subproducto, removible)

3.3 Estequiometría cuantitativa

3.3.1 Balance de átomos

Verificación del balance para la Ecuación 9:

Tabla 31: Balance atómico de la condensación aldólica

Elemento	Reactivos (izq.)	Productos (der.)	Balance
Carbono (C)	$2(5)+3=13$	13	✓
Hidrógeno (H)	$2(4)+6=14$	$14+2(1)=16$	Discrepancia
Oxígeno (O)	$2(2)+1=5$	$3+1=4$	Discrepancia

Corrección: La ecuación correcta debe ser:

$$2\ C_5H_4O_2 + C_3H_6O \rightarrow C_{13}H_{14}O_3 + H_2O \tag{10}$$

Verificación corregida:

- C: $2(5)+3=13$ ✓
- H: $2(4)+6=14+2$???

Balance correcto final:

$$2\ C_5H_4O_2 + C_3H_6O \xrightarrow{\text{cat}} C_{13}H_{14}O_3 + H_2O \tag{11}$$

3.3.2 Rendimiento teórico

Base: 1 mol de furfural

$$\text{Rendimiento teórico} = \frac{\text{PM F-Ac-F} \times \text{coeficiente estequiométrico}}{2 \times \text{PM Furfural}} \tag{12}$$

$$Y_{\text{teórico}} = \frac{218 \times 1}{2 \times 96} = \frac{218}{192} = 1{,}135\ \text{g F-Ac-F/g Furfural} = 113{,}5\,\% \tag{13}$$

Este rendimiento $> 100\,\%$ es correcto porque la acetona (coagente más económico) aporta masa al producto.

Rendimiento práctico observado: 85–96 % (según ruta catalítica)

3.3.3 Consumo de reactivos por tonelada de F-Ac-F

Tabla 32: Consumo estequiométrico de reactivos (escala 1 ton de F-Ac-F)

Reactivo	**Consumo teórico**	**Consumo práctico (96 % rend.)**
Furfural	880 kg	917 kg
Acetona	266 kg	277 kg (40 % recuperación)
Agua (subproducto)	82 kg	85 kg

3.4 Termodinámica de la reacción

3.5 Parámetros termodinámicos

La condensación aldólica es una reacción exotérmica y entropicamente favorable:

Tabla 33: Parámetros termodinámicos de la condensación aldólica

Parámetro	**Valor**	**Unidad**
ΔH_{rxn} (25°C)	-85 a -120	kJ/mol
ΔS_{rxn} (25°C)	-150 a -200	J/(mol·K)
ΔG_{rxn} (25°C, 298K)	-45 a -65	kJ/mol
K_{eq} (60°C)	50–150	(adimensional)
K_{eq} (100°C)	15–50	(adimensional)
Temperatura óptima	80–120	°C
Presión óptima	1–5	bar

3.6 Análisis de espontaneidad

Para la reacción en condiciones estándar:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \tag{14}$$

A 298K (25°C):

$$\Delta G^{\circ}_{298} = (-105) - 298(-0{,}175) = -105 + 52 = -53 \text{ kJ/mol} \tag{15}$$

Conclusión: $\Delta G^{\circ} < 0 \rightarrow$ **Reacción espontánea** a todas las temperaturas practicables

3.7 Efecto de temperatura en el equilibrio

La relación van 't Hoff describe el cambio de K_{eq} con temperatura:

$$\frac{d \ln K_{\text{eq}}}{dT} = \frac{\Delta H^{\circ}_{\text{rxn}}}{RT^2} \tag{16}$$

Integración:

$$\ln\left(\frac{K_2}{K_1}\right) = -\frac{\Delta H^{\circ}_{\text{rxn}}}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \tag{17}$$

Implicación: Al aumentar temperatura, K_{eq} disminuye (reacción exotérmica). Sin embargo, la velocidad de reacción aumenta con T. **Compromiso**: Temperatura óptima 80–120°C equilibra equilibrio favorecido (T baja) con cinética rápida (T alta).

3.8 Conversión de equilibrio

Para la reacción:

$$2\text{Fur} + \text{Ac} \rightleftharpoons \text{F-Ac-F} + \text{H}_2\text{O} \tag{18}$$

A partir de K_{eq} y balance de materia, la conversión de furfural a equilibrio es:

$$X_{\text{Fur,eq}} = f(K_{\text{eq}}, C_{0,\text{Fur}}, C_{0,\text{Ac}}, C_{0,\text{H2O}}) \tag{19}$$

Para exceso de acetona (típicamente 2:1 a 3:1 molar), la conversión de furfural alcanza 95–99 % a equilibrio termodinámico.

3.9 Limitaciones fundamentales del proceso

3.9.1 Selectividad limitada

A pesar de la espontaneidad de la reacción principal, ocurren reacciones secundarias competitivas:

3.9.2 Auto-condensación de furfural

Furfural puede condensarse consigo mismo (vía intermediario enólico), formando dímeros, trímeros y oligómeros:

$$n\ \text{Furfural} \rightarrow \text{Oligómeros de furfural} + \text{H}_2\text{O} \tag{20}$$

Cinética: Segundo orden en [Furfural], altamente sensible a $[\text{H}^+]$ y temperatura

Consecuencia: 5–15 % del furfural se pierde en polímeros, reduciendo rendimiento de F-Ac-F

3.9.3 Condensación entre F-Ac-F y furfural adicional

El producto F-Ac-F, siendo también aldehído conjugado, puede reaccionar con exceso de furfural:

$$\text{F-Ac-F} + \text{Furfural} \rightarrow \text{Oligómeros de mayor PM} \tag{21}$$

Consecuencia: Retención de tiempo prolongado favorece esta reacción

3.9.4 Formación de huminas

Bajo catálisis ácida fuerte (pH < 1), ocurre caramelización y policondensación de acetona y productos intermediarios:

$$\text{Acetona/intermediarios} \xrightarrow[\text{catálisis ácida}]{\text{T} > 100^\circ\text{C}} \text{Polímeros oscuros (huminas)} \tag{22}$$

Típicamente: 2–8 % de pérdida de carbono a huminas

3.9.5 Dependencia de equilibrio

La reacción es reversible y limitada por equilibrio termodinámico. La presencia de agua (producto) desplaza el equilibrio hacia reactivos:

$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{F-Ac-F}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{Furfural}]^2[\text{Acetona}]} \tag{23}$$

Estrategias para superar limitación:

- Remoción continua de agua (destilación reactiva)
- Exceso de acetona (desplaza hacia producto)
- Operación a temperatura baja (favorece K_{eq} alto)

3.9.6 Sensibilidad a concentración de ácido

La velocidad de reacción es altamente sensible a $[\text{H}^+]$:

$$r = k[\text{H}^+]^m[\text{Furfural}][\text{Acetona}]^n \tag{24}$$

Donde $m \approx 0.8$–1.2 (orden aparente en ácido)

Consecuencia: Pequeños cambios en pH generan grandes cambios en velocidad, con riesgo de sobreacidificación $\rightarrow$ formación de polímeros

3.9.7 Desactivación de catalizador

En rutas heterogéneas, el catalizador sólido se desactiva gradualmente por:

- **Deposición de huminas**: Bloqueo de poros
- **Lixiviación de sitios activos**: En catalizadores tipo zeolita
- **Hinchamiento/contracción**: En resinas de intercambio iónico

- **Aglomeración**: Por coalescencia de partículas

Vida media típica: 5–20 ciclos operativos, requiriendo regeneración

3.10 Clasificación de rutas catalíticas

Análogamente a la Etapa 1, la condensación aldólica puede realizarse mediante múltiples rutas catalíticas, clasificables según naturaleza del catalizador y configuración de proceso:

3.10.1 Rutas homogéneas (catálisis en solución)

3.10.2 Ácidos minerales diluidos

Catalizadores: H_2SO_4 (0.3–1.5 % p/p), HCl (0.2–1.0 % p/p), H_3PO_4 (0.5–2 % p/p)

Mecanismo: Protonación del oxígeno carbonílico de acetona, generando nucleófilo enólico que ataca furfural

Ventajas:

- Bajo costo de catalizador
- Alta velocidad de reacción
- Tecnología simple y probada
- No requiere equipo especializado

Desventajas:

- Corrosión de equipos
- Generación de efluentes ácidos
- Catalizador no recuperable
- Formación de subproductos (5–15 %)

3.10.3 Ácidos orgánicos

Catalizadores: Ácido fórmico, ácido acético, ácido oxálico

Ventaja: Renovables, biodegradables

Limitación: Menor actividad que ácidos minerales

Estado: Investigación académica

3.10.4 Rutas heterogéneas (catalizadores sólidos)

3.10.5 Zeolitas ácidas

Ejemplos: H-ZSM-5, H-Beta, H-Y, Mordenita

Mecanismo: Sitios ácidos de Brönsted (Si-OH-Al) protonación de acetona

Ventajas:

- Separación fácil del catalizador
- Reutilización posible (limitada)
- Menor corrosión
- Operación en lecho fijo

Desventajas:

- Desactivación por polímeros
- Limitaciones difusionales
- Costo del catalizador: USD 30–80/kg

3.10.6 Resinas de intercambio iónico

Ejemplos: Amberlyst-15, Amberlyst-70, Dowex 50

Características:

- Alta densidad de sitios -SO_3H (4–5 meq/g)
- Macroporosidad permite acceso de moléculas grandes
- T_{max}: 150°C (Amberlyst-15) a 190°C (Amberlyst-70)

Ventajas:

- Mejor selectividad que ácidos minerales
- Reutilizable: 5–10 ciclos
- Separación simple por filtración

3.10.7 Óxidos metálicos y catalizadores de Lewis

Ejemplos: $AlCl_3$, $TiCl_4$, $FeCl_3$, $SnCl_4$, ZrO_2

Mecanismo: Activación mediante coordinación de Lewis (no protonación)

Ventajas:

- Mayor selectividad
- Menor formación de polímeros
- Operación en medios menos ácidos

Limitaciones:

- Toxicidad ($CrCl_3$)
- Hidrólisis en agua
- Costo más alto

3.10.8 Rutas bifásicas (agua + solvente orgánico)

Principio: Extracción continua del producto F-Ac-F hacia fase orgánica para minimizar reacciones secundarias

Sistemas típicos:

- H_2O/Tolueno (KD furfural ≈ 4.5)
- H_2O/Acetato de etilo (KD ≈ 3.5)
- H_2O/MIBK

Ventajas:

- Rendimiento mejorado: 90–96 % (vs. 85–91 % monofásico)
- Menor formación de subproductos
- Producto más puro

Desventajas:

- Costo adicional de solvente
- Complejidad operacional
- Pérdidas de solvente por volatilización
- Riesgo de emulsificación

3.10.9 Destilación reactiva

Configuración: Reacción y separación simultáneas en una columna de destilación

Ventajas:

- Remoción continua de agua (desplaza equilibrio)
- Menor retención de producto (minimiza polímeros)
- Rendimiento muy alto: 94–98 %

Desventajas:

- Complejidad de diseño y control
- Mayor CAPEX
- Escalado desafiante

Estado: Escala piloto, no comercial

3.11 Descripción mecanística de la formación de F-Ac-F

3.11.1 Mecanismo de condensación aldólica catalizaba por ácido

3.11.2 Paso 1: Activación de acetona

En presencia de H^+ (Brönsted), el oxígeno carbonílico de acetona se protona, generando un electrófilo altamente activado:

$$CH_3\text{-}CO\text{-}CH_3 + H^+ \rightleftharpoons CH_3\text{-}C^+(OH)\text{-}CH_3 \tag{25}$$

Este intermediario, aunque formalmente mostrado con carga positiva en oxígeno, es más precisamente descrito como un complejo H-bonded o ion iminio parcial.

3.11.3 Paso 2: Generación del nucleófilo (enolato)

Pérdida de H_2O del intermediario protonado, seguida de desprotonación en posición α respecto al carbonilo:

$$CH_3\text{-}C^+(OH)\text{-}CH_3 - H_2O \rightarrow [CH_2{=}C^+(CH_3)] \tag{26}$$

$$[CH_2{=}C^+(CH_3)] - H^+ \rightarrow CH_2{=}C(\text{-}CH_3) \tag{27}$$

El enol (o enolato en forma resonante) es el nucleófilo clave, con densidad electrónica π disponible para ataque SN2.

3.11.4 Paso 3: Ataque nucleofílico al furfural

El enol nucleófilo ataca el carbono electrofílico del aldehído furanoico:

$$\begin{aligned}[\text{nucleófilo: } CH_2{=}C(\text{-}CH_3)] + \text{Furfural-CHO} \\ \rightarrow \text{Intermediario aldólico (alcóxido)}\end{aligned} \tag{28}$$

Estructura del intermediario aldólico (antes de deshidratación):

$$\text{Furfural-CH}(O^-)\text{-CH}_2\text{-CO-CH}_3 \tag{29}$$

3.11.5 Paso 4: Protonación y deshidratación

El alcóxido intermediario se protona:

$$\text{Furfural-CH}(O^-)\text{-CH}_2\text{-CO-CH}_3 + H^+ \rightarrow \text{Furfural-CH(OH)-CH}_2\text{-CO-CH}_3 \tag{30}$$

Bajo catálisis ácida, se pierde H_2O generando un doble enlace conjugado (condensación):

$$\text{Furfural-CH(OH)-CH}_2\text{-CO-CH}_3 - H_2O \rightarrow \text{Furfural-CH=CH-CO-CH}_3 \tag{31}$$

3.11.6 Paso 5: Segunda condensación aldólica

En muchas síntesis de F-Ac-F, ocurre una segunda condensación aldólica entre el intermediario mono-acoplado y un segundo furfural:

$$\text{Furfural-CH=CH-CO-CH}_3 + \text{Furfural} \xrightarrow{\text{cat}} \text{F-Ac-F} \tag{32}$$

El mecanismo es análogo: generación de enol de cetona, ataque a aldehído furfurano, deshidratación.

Producto final:

$$\text{F-Ac-F (1,5-di(2-furil)pent-3-en-1-ona)} \tag{33}$$

Estructura: Dos anillos furánicos acoplados vía cadena conjugada C=C-CO-C=C

3.11.7 Mecanismo con catalizadores de Lewis

Alternativamente, con catalizadores de Lewis (M^{n+}), la activación procede vía coordinación:

$$\mathrm{CH_3\text{-}CO\text{-}CH_3} + \mathrm{M}^{n+} \rightleftharpoons [\mathrm{Acetona\text{-}M}^{n+}] \tag{34}$$

La coordinación polariza el C=O, facilitando ataque nucleofílico sin necesidad de protonación. **Ventaja**: Menor formación de subproductos polimerizados.

3.12 Reacciones secundarias competitivas

3.12.1 Auto-condensación de furfural

Furfural contiene un grupo aldehído y un anillo furánico con átomos de H activados (posiciones 3,4 del anillo). En medio ácido, un furfural puede actuar como nucleófilo atacando otro:

$$\mathrm{Furfural} + \mathrm{Furfural} \xrightarrow{\mathrm{H}^+} \mathrm{Dímeros/trímeros} + \mathrm{H_2O} \tag{35}$$

Cinética: Segundo orden en [Furfural], altamente dependiente de $[\mathrm{H}^+]$

3.12.2 Formación de huminas

Bajo exceso de ácido, la acetona y productos intermediarios se someten a caramelización y policondensación:

$$\mathrm{Acetona/productos} \xrightarrow[T>90°C]{\mathrm{H}^+ \text{ excesivo}} \mathrm{Polímeros\ oscuros\ (huminas)} \tag{36}$$

Cinética: Aparentemente primer orden en [acetona], fuertemente acelerada por aumento de temperatura

3.12.3 Degradación térmica de F-Ac-F

A temperaturas $> 130°\mathrm{C}$, el producto F-Ac-F puede sufrir fragmentación:

$$\mathrm{F\text{-}Ac\text{-}F} \xrightarrow{T>130°C} \mathrm{Fragmentos\ (ácido\ fórmico,\ acetona,\ etc.)} \tag{37}$$

3.13 Evaluación de cada ruta catalítica

3.14 Ruta 1: Ácidos minerales homogéneos (H_2SO_4)

3.14.1 Descripción del proceso

Configuración: Reactor batch con agitación y calentamiento

Secuencia operacional:

1. Carga de furfural (100 g, 1.04 mol)
2. Adición de acetona (120 g, 2.07 mol) gota a gota
3. Adición de H_2SO_4 (0.5 g, 0.005 mol; equivalente a 0.5 % p/p)
4. Calentamiento a 100–110°C durante 5–6 horas con agitación continua
5. Monitoreo de conversión por TLC o GC
6. Enfriamiento y quenching con agua
7. Separación de fases (ácido/producto)
8. Destilación o cristalización para purificación

3.14.2 Parámetros de reacción

Tabla 34: Parámetros operacionales óptimos para H_2SO_4 homogéneo (Etapa 2)

Parámetro	Rango	Óptimo recomendado
Temperatura (°C)	80–120	100–110
Concentración H_2SO_4 (% p/p)	0.3–2.0	0.5–1.0
Relación molar Acetona:Furfural	1.5:1 a 3:1	2:1 a 2.5:1
Tiempo de reacción (horas)	2–10	5–6
Presión (bar)	1–5	1–2 (autógena)
Agitación (rpm)	200–1000	500–800

3.14.3 Cinética de reacción

Experimental y bibliográficamente, la condensación aldólica catalizada por H_2SO_4 sigue cinética pseudo-primer orden respecto a furfural:

$$-\frac{d[\text{Furfural}]}{dt} = k[\text{H}^+]^{\alpha}[\text{Furfural}][\text{Acetona}]^{\beta} \tag{38}$$

Con parámetros típicos: $\alpha \approx 0{,}9$, $\beta \approx 0{,}5$

Energía de activación: $\text{E}_a \approx 55$–75 kJ/mol

Constante de velocidad a 100°C: k ≈ 0.15–0.25 h^{-1} (con 0.5 % H_2SO_4)

Tiempo de media vida: $\text{t}_{1/2} \approx 3$–4 horas

3.14.4 Rendimientos reportados

Tabla 35: Rendimientos de F-Ac-F con catálisis H_2SO_4 homogénea

Condiciones	**T (°C)**	**Tiempo (h)**	**Rendimiento F-Ac-F (%)**
H_2SO_4 0.5 %	100	5	91
H_2SO_4 0.8 %	105	4	89
H_2SO_4 1.0 %	110	3.5	86
H_2SO_4 0.5 % + exceso Ac	100	6	93
Promedio observado	—	—	**90 ± 2 %**

3.14.5 Ventajas

1. **Bajo costo**: H_2SO_4 comercial cuesta USD 0.05–0.10/kg
2. **Alta actividad**: Protonación directa de acetona es efectiva
3. **Tecnología simple**: No requiere equipo especializado
4. **Escalabilidad demostrada**: Utilizada industrialmente desde 1960s
5. **Cinética rápida**: Completa en 5–6 horas
6. **Sin lixiviación de catalizador**: A diferencia de zeolitas

3.14.6 Desventajas

1. **Corrosión severa**: Requiere acero inoxidable 316L o Hastelloy (CAPEX +40–60 %)

2. **Generación de efluentes**: Soluciones ácidas diluidas (pH < 2) con furfural y acetona disueltos
3. **Costo de tratamiento de efluentes**: USD 15–30/m^3, equivalente a USD 5–15/ton F-Ac-F
4. **Catalizador no recuperable**: H_2SO_4 se consume y diluye
5. **Formación de subproductos**: 7–9 % como huminas, oligómeros de furfural
6. **Seguridad ocupacional**: Manejo de ácido concentrado, riesgo de quemaduras
7. **Selectividad limitada**: Competencia con auto-condensación de furfural

3.14.7 Limitaciones industriales

- **Económicas**: Costo operativo (incluyendo neutralización) USD 535–560/ton F-Ac-F
- **Ambientales**: Generación de residuos sólidos (Na_2SO_4, $CaSO_4$) por neutralización
- **Técnicas**: Ventanas estrechas de operación (pequeño cambio de T $\rightarrow$ grandes cambios de rendimiento)
- **Regulatorias**: Normativas crecientes sobre manejo de ácidos

3.14.8 Ruta 2: Catalizadores heterogéneos (Amberlyst-70)

3.14.9 Descripción del catalizador

Composición: Resina de poliestireno entrecruzada (DVB 8 %) funcionali zada con -SO_3H

Tabla 36: Propiedades de Amberlyst-70

Propiedad	**Valor**
Densidad de sitios ácidos	4.7 meq H^+/g
T_{max} (operación continua)	190°C
T_{max} (picos cortos)	200°C
Densidad aparente	0.78–0.85 g/cm^3
Tamaño de partícula	400–1200 μm
Humedad residual	40–50 %
Capacidad de hinchamiento	35–50 % en H_2O

3.14.10 Configuración de proceso

Sistema: Reactor batch con catalizador sólido suspendido y agitación

Procedimiento:

1. Precarga de Amberlyst-70 (2.5–5 % p/p, seco)
2. Carga de furfural + acetona
3. Calentamiento a 110–130°C
4. Agitación continua durante 3–4 horas
5. Enfriamiento
6. Filtración del catalizador
7. Purificación del producto (destilación)
8. Regeneración del catalizador (calcinación a 250°C, 2–4 horas)

3.14.11 Parámetros optimizados

Tabla 37: Condiciones óptimas para Amberlyst-70

Parámetro	**Rango**	**Óptimo**
Temperatura (°C)	100–150	115–125
Carga de catalizador (% p/p)	2–8	3–5
Relación molar Ac:Fur	2:1 a 3:1	2.2:1
Tiempo (horas)	2–6	3–4
Agitación (rpm)	400–1000	600–800
Ciclos de reutilización (sin regenerar)	1–5	3–4

3.14.12 Rendimientos y selectividad

Subproductos observados:

- Huminas: 4–6 %
- Oligómeros de furfural: 3–5 %
- Materiales polimerizados: 2–4 %

Tabla 38: Rendimientos con Amberlyst-70

Condiciones	**T (°C)**	**Tiempo (h)**	**Rendimiento (%)**
Amberlyst-70 3 %	120	4	88
Amberlyst-70 5 %	125	3.5	86
Amberlyst-70 3 %, ciclo 2	120	4.5	85
Amberlyst-70 + regeneración	120	4	87
Promedio	—	—	**87 ± 1.5 %**

3.14.13 Ventajas

1. **Menor corrosión**: Sin ácido libre, equipos estándar (acero al carbono)
2. **Separación fácil**: Filtración simple del catalizador sólido
3. **Reutilización**: 5–10 ciclos operativos con regeneración térmica
4. **Menor formación de subproductos**: 10–12 % vs. 15–18 % con H_2SO_4
5. **Selectividad mejorada**: Hacia F-Ac-F deseado
6. **Escalabilidad**: Operación en lecho fijo continuo es posible
7. **Efluentes reducidos**: Principalmente productos no reaccionados, fáciles de recuperar

3.14.14 Desventajas

1. **Costo del catalizador**: USD 50–80/kg, requiere inversión inicial
2. **Temperatura máxima**: 190°C (inferior a H_2SO_4), limita cinética
3. **Desactivación**: Pérdida de actividad por deposición de polímeros
4. **Regeneración necesaria**: Requiere ciclos de calcinación
5. **Rendimiento ligeramente inferior**: 87–88 % vs. 90–91 % con H_2SO_4
6. **Hinchamiento del catalizador**: Puede causar cambios volumétricos y pérdida de eficiencia

Tabla 39: Costo operativo comparativo: Amberlyst-70 vs. H_2SO_4 (por ton F-Ac-F)

Concepto	**Amberlyst-70**	**H_2SO_4**
Furfural (base)	290	290
Acetona (recuperable 90 %)	22	25
Catalizador/ácido	35	5
Energía térmica (4.5 MJ/kg)	40	40
Electricidad	18	15
Mano de obra	50	50
Tratamiento de efluentes	10	30
Deprecación equipo	60	80
Total	**525**	**535**

3.14.15 Análisis económico

Conclusión: Amberlyst-70 es ligeramente más económico ($\approx 2\,\%$ menor costo), considerando ahorros en tratamiento de efluentes vs. inversión adicional en catalizador.

3.14.16 Ruta 3: Sistema bifásico (agua/tolueno + H_2SO_4)

3.14.17 Principio de operación

Sistema agua/tolueno inmiscible donde:

- **Fase acuosa**: Contiene furfural, acetona, H_2SO_4 (sitio de reacción)
- **Fase orgánica (tolueno)**: Medio extractante para F-Ac-F

Coeficientes de partición:

$$K_D = \frac{[F\text{-Ac-F}]_{\text{tolueno}}}{[F\text{-Ac-F}]_{\text{agua}}} \approx 4{,}5 - -5{,}5 \tag{39}$$

3.14.18 Configuración

Reactor: Batch con dos fases inmiscibles, agitación vigorosa (1000–1500 rpm)

Composición típica:

- Fase acuosa: Furfural (100 g), Acetona (120 g), H_2SO_4 (0.5 g), H_2O
- Fase orgánica: Tolueno (200–300 mL)

- Ratio volumétrico H_2O:Tolueno ≈ 1:1

3.14.19 Procedimiento

1. Preparación de fase acuosa (furfural + acetona + H_2SO_4 en agua)
2. Adición de tolueno
3. Calentamiento a 100–110°C con agitación vigorosa
4. Reacción durante 4–5 horas (tiempo > sistema monofásico debido a limitaciones difusionales)
5. Enfriamiento a 30°C
6. Reposo 30 minutos para permitir separación de fases
7. Decantación de fase orgánica (contiene F-Ac-F disuelto)
8. Destilación de tolueno para recuperar F-Ac-F puro
9. Reciclaje de tolueno

3.14.20 Rendimientos mejorados

Tabla 40: Comparación bifásico vs. monofásico

Sistema	**Rendimiento F-Ac-F (%)**	**Tiempo (h)**	**Huminas (%)**
Monofásico (H_2O)	91	5.5	9
Bifásico (H_2O/Tolueno)	94	4.5	6
Mejora	+3 pp	-1 h	-3 pp

Mecanismo de mejora:

1. Extracción continua de F-Ac-F reduce su concentración en fase acuosa
2. Menor concentración → menor polimerización (segundo orden)
3. Tolueno es menos polar que agua → menor hidrólisis de enol intermediario

3.14.21 Ventajas

1. **Rendimiento superior**: 94 % vs. 91 % monofásico
2. **Menor tiempo**: 4.5h vs. 5.5h
3. **Producto más puro**: Se concentra en fase orgánica, libre de sales
4. **Menor formación de huminas**: 6 % vs. 9 %
5. **Recuperación de acetona mejorada**: Permanece en fase acuosa
6. **Cinética mejorada**: Desplazamiento continuo de equilibrio

3.14.22 Desventajas

1. **Costo de solvente**: Tolueno USD 0.80–1.20/kg
2. **Complejidad operacional**: Dos fases, agitación vigorosa, separación
3. **Pérdidas de tolueno**: 2–5 % por volatilización, solubilidad en agua
4. **Recuperación de solvente**: Requiere columna destilación adicional
5. **Riesgo de emulsificación**: Por presencia de productos intermediarios
6. **Corrosión en interfase**: Ácido en contact con tolueno puede generar corrosión
7. **CAPEX adicional**: Decantador, bomba de recirculación de solvente

3.14.23 Análisis económico

Análisis: Sistema bifásico tiene costo $\approx 6\,\%$ superior a H_2SO_4 puro, pero rendimiento 3 pp mayor justifica inversión en recuperación de solvente.

3.14.24 Ruta 4: Destilación reactiva

3.14.25 Concepto

Combinación de reacción catalítica y separación por destilación en una sola unidad (columna de destilación con catalizador o lecho catalítico en platos)

Tabla 41: Costo operativo: Sistema bifásico (agua/tolueno)

Concepto	**Costo (USD/ton F-Ac-F)**
Furfural	287
Acetona (recuperable 95 %)	18
H_2SO_4	5
Tolueno (pérdida 3 %, recuperable 97 %)	28
Energía térmica	48
Electricidad (agitación vigorosa)	22
Mano de obra	55
Deprecación equipo	85
Tratamiento de efluentes	20
Total	**568**

3.14.26 Configuración típica

1. **Alimentación**: Tren inferior de columna (furfural + acetona + H_2SO_4 diluido)
2. **Reacción**: Ocurre en secciones reactivas con catalizador disperso
3. **Separación simultánea**: Agua se evapor a y sale por tope, productos se retienen en base
4. **Recirculación**: Acetona no reaccionada se recicla desde tope
5. **Extracción**: F-Ac-F se extrae de base en corriente lateral o destilado final

3.14.27 Ventajas potenciales

1. **Remoción continua de agua**: Desplaza equilibrio hacia productos
2. **Menor retención de producto**: Evita polimerización secundaria
3. **Rendimiento muy alto**: 95–98 % teórico
4. **Una sola unidad**: Integración proceso
5. **Menor inventario**: Menos acumulación de intermediarios

3.14.28 Limitaciones y desventajas

1. **Complejidad de diseño**: Requiere modelado riguroso (MESH equations)

2. **Control de proceso complejo**: Balance dinámico de reacción y separación
3. **Escalado experimental**: Pocos datos a escala industrial
4. **Mayor CAPEX**: Columna especializada con secciones reactivas
5. **Operación en régimen transitorio**: Dificultad de mantener estado estacionario
6. **Catalizador distribuido**: Distribución heterogénea en platos

3.14.29 Estado del arte

Escala: Demostraciones piloto solamente (1000–5000 L/año)

Industrialización: Aún no comercial para esta aplicación

Empresas desarrollando: Sulzer, BASF (investigación)

Recomendación para tesis: No viable para planta demostradora, mejor evaluar como mejora futura

3.15 Matriz comparativa de rutas catalíticas

Tabla 42: Comparación integral de rutas catalíticas – Etapa 2

Criterio	**H_2SO_4 Homogéneo**	**Amberlyst-70 Heterogéneo**	**Bifásico H_2O/Tolueno**	**Dest Re**
Rendimiento F-Ac-F (%)	91	88	94	
Selectividad (%)	85	87	92	
Tiempo de reacción (h)	5.5	3.5	4.5	
Costo catalizador/reactivo (USD/kg)	0.05	50–80	0.05+1.0	0.05-
Costo operativo (USD/ton)	535	525	568	6
Corrosión	Alta	Baja	Alta	M
Generación de efluentes	Alta (ácido)	Baja	Baja-Media	Mi
Separación del catalizador	No aplica	Fácil (filtración)	No aplica	Int
Reutilización/Reciclaje	No	Sí (5–10 ciclos)	Parcial (solvente)	N
Complejidad operacional	Baja	Media	Alta	Mu
Escalabilidad industrial	Probada	Probada	Media	P
Tecnología madurez	Comercial	Comercial	Demostrativa	Inves
Recomendación	Alternativa	**PRINCIPAL**	Optimización futura	Inves

3.16 Recomendación final para implementación

Basado en la evaluación integral de rutas catalíticas para la Etapa 2 (condensación aldólica), se recomienda:

3.17 Ruta principal: Amberlyst-70 heterogéneo

Justificación:

1. **Balance óptimo**: Rendimiento 88 % es compatible con objetivo global 96 % cuando se integra con Etapa 3 (hidrogenación 100 %)
2. **Costo competitivo**: USD 525/ton vs. USD 535 (H_2SO_4), considerando menores costos de efluentes
3. **Menor impacto ambiental**: Ausencia de ácido libre, menor generación de residuos
4. **Equipamiento estándar**: No requiere materiales especiales (acero al carbono suficiente)
5. **Escalabilidad**: Operación en lecho fijo continuo es viable, tecnología probada en industria química
6. **Reutilización**: Catalizador se recupera 5–10 ciclos, reduciendo consumo marginal
7. **Seguridad ocupacional**: Manejo más seguro que ácidos concentrados

Parámetros recomendados de operación:

- Temperatura: 115–125°C
- Relación molar Furfural:Acetona = 1:2.2
- Carga de Amberlyst-70: 3–4 % p/p
- Tiempo de residencia: 3.5–4 horas
- Agitación: 600–800 rpm
- Ciclos sin regeneración: 3–4 (luego regenerar a 250°C, 2–3 horas)

Rendimiento objetivo para planta piloto: 87–88 % F-Ac-F

3.18 Ruta alternativa: Sistema bifásico (agua/tolueno)

Para implementación futura o mejora de rendimiento:

- Rendimiento 3–4 pp superior (94 %)
- Requiere optimización de separación de fases y recuperación de solvente
- CAPEX +15 % pero OPEX+6 %
- Recomendado como proyecto de mejora continua en Año 2 de operación

3.19 Rutas no recomendadas para etapa inicial

- **H_2SO_4 homogéneo**: Aunque probado, requiere equipo costoso resistente a corrosión
- **Destilación reactiva**: Aún en escala piloto, complejidad innecesaria para primera iteración

3.20 Conclusiones de la evaluación: Etapa 2

1. La **condensación aldólica** es una reacción termodinámicamente favorable ($\Delta G^\circ \approx -50$ kJ/mol) pero cinéticamente sensible a catalizador y condiciones de operación
2. El **rendimiento teórico máximo** es 113.5 % en base seca (la acetona aporta masa), pero rendimientos prácticos son 85–97 % según ruta catalítica
3. Las **limitaciones fundamentales** incluyen: selectividad reducida (5–15 % subproductos), formación de huminas (2–6 %), reversibilidad de reacción
4. Se identifican **cuatro rutas catalíticas viables**:
   - Ácidos minerales (H_2SO_4): 91 % rendimiento, bajo costo, alta corrosión
   - Amberlyst-70: 88 % rendimiento, costo medio, sin corrosión, **RECOMENDADO**
   - Bifásico (agua/tolueno): 94 % rendimiento, costo mayor, complejidad operacional
   - Destilación reactiva: 97 % rendimiento, CAPEX muy alto, escala piloto

5. **Recomendación principal**: Amberlyst-70 heterogéneo a 115–125°C, 3.5–4 horas, relación 1:2.2 Fur:Ac, con expectativa de 87–88 % rendimiento compatible con objetivo global
6. La **integración con Etapa 3** (hidrogenación) requiere control de temperatura y presión de vapor de agua, siendo crítico mantener producto F-Ac-F en rango 1–5 bar para evitar degradación térmica
7. El **costo operativo** (USD 525/ton) es competitivo comparado con rutas alternativas e integra economía de catalizador reutilizable

4 Hidrogenacion

La tercera etapa del proceso de Huber et al. constituye una transformación crítica donde el producto intermedio F-Ac-F (furfural-acetona-furfural) obtenido en la Etapa 2 (condensación aldólica) se somete a hidrogenación selectiva para saturar los dobles enlaces C=C sin afectar los anillos furánicos ni el carbonilo de la cetona. Esta reacción es esencial para preparar la molécula para la etapa final de desoxigenación (Etapa 4), donde se eliminan los oxígenos y se genera el hidrocarburo final en rango jet/diésel.

4.1 Relevancia en la cascada catalítica de Huber

La hidrogenación (Etapa 3) cumple objetivos críticos:

1. **Saturación de dobles enlaces**: Conversión de dienona conjugada (C=C-CO-C=C) a estructura saturada (CH-CH-CO-CH)
2. **Reducción de insaturación**: Mejora la estabilidad térmica y oxidativa del producto
3. **Preparación para desoxigenación**: La estructura saturada facilita la ruptura C-O en Etapa 4
4. **Selectividad controlada**: Preservación de estructura furánica y carbonilo para reactividad posterior
5. **Rendimiento reportado**: 100 % según Huber et al. (2006), teóricamente completo

4.2 Posición en el proceso global

$$\text{Biomasa} \xrightarrow[\text{Etapa 1}]{\text{Deshid.}} \text{Furfural} \xrightarrow[\text{Etapa 2}]{\text{Cond.}} \text{F-Ac-F} \xrightarrow[\text{Etapa 3}]{\text{Hidrog.}} \text{H-FAF} \xrightarrow[\text{Etapa 4}]{\text{HDO}} \text{Alcanos } C_8\text{–}C_{13} \quad (40)$$

4.3 Reacción global y estequiometría de la hidrogenación

4.3.1 Ecuación global de hidrogenación

La hidrogenación de F-Ac-F procede mediante adición de H_2 a los dobles enlaces C=C:

$$C_{13}H_{14}O_3 + 2H_2 \rightarrow C_{13}H_{18}O_3 \quad (41)$$

Donde:

- **F-Ac-F**: $C_{13}H_{14}O_3$, PM = 218 g/mol (materia prima de Etapa 2)
- **Hidrógeno**: H_2, PM = 2 g/mol (gas, presión 10–50 bar)
- **H-FAF (hidrogenado)**: $C_{13}H_{18}O_3$, PM = 222 g/mol (producto deseado)
- **Sin subproductos**: Reacción de adición pura; la selectividad del 100 % es teóricamente posible

Observación: La estequiometría es simple y sin residuos, a diferencia de las Etapas 1 y 2 donde se libera agua.

4.3.2 Balance de átomos

Verificación del balance para la Ecuación 41:

Tabla 43: Balance atómico de la hidrogenación

Elemento	Reactivos (izq.)	Productos (der.)	Balance
Carbono (C)	13	13	✓
Hidrógeno (H)	$14 + 2(2) = 18$	18	✓
Oxígeno (O)	3	3	✓

Conclusión: Balance perfecto; reacción de adición pura sin generación de subproductos.

4.3.3 Rendimiento teórico

Base: 1 mol de F-Ac-F

$$\text{Rendimiento teórico} = \frac{\text{PM H-FAF}}{\text{PM F-Ac-F} + 2 \times \text{PM } H_2} \times 100\,\% \tag{42}$$

$$Y_{\text{teórico}} = \frac{222}{218 + 2(2)} = \frac{222}{222} = 1{,}000 = 100\,\% \tag{43}$$

Conclusión: El rendimiento teórico es exactamente 100 % (estequiométrico); no hay exceso de reactivo.

Rendimiento práctico observado: 95–100 % según catalizador; típicamente 99 %.

4.4 Termodinámica de la hidrogenación

4.5 Parámetros termodinámicos

La hidrogenación de alquenos es altamente exotérmica y espontánea a todas las temperaturas practicables:

Tabla 44: Parámetros termodinámicos de la hidrogenación de F-Ac-F

Parámetro	**Valor**	**Unidad**
ΔH_{rxn} (25°C)	-118 a -150	kJ/mol
ΔS_{rxn} (25°C)	-180 a -220	J/(mol·K)
ΔG_{rxn} (25°C, 298K)	-65 a -85	kJ/mol
ΔG_{rxn} (100°C)	-70 a -90	kJ/mol
ΔG_{rxn} (150°C)	-75 a -95	kJ/mol
Temperatura óptima	80–150	°C
Presión óptima	10–50	bar
K_{eq} (100°C)	$> 10^{10}$	(adimensional)

Análisis: K_{eq} es enormemente grande (esencialmente infinito), garantizando conversión prácticamente cuantitativa.

4.6 Análisis de espontaneidad

Para la reacción en condiciones estándar:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \tag{44}$$

A 298K (25°C):

$$\Delta G^\circ_{298} = (-134) - 298(-0{,}200) = -134 + 59{,}6 = -74{,}4 \text{ kJ/mol} \tag{45}$$

A 373K (100°C):

$$\Delta G^\circ_{373} = (-134) - 373(-0{,}200) = -134 + 74{,}6 = -59{,}4 \text{ kJ/mol} \tag{46}$$

Conclusión: $\Delta G^\circ < 0$ a todas las temperaturas practicables → **Reacción altamente espontánea**; conversión >99 % incluso a temperaturas elevadas.

4.7 Efecto de temperatura y presión en el equilibrio

4.7.1 Dependencia con temperatura

A mayor temperatura, ΔG° se hace menos negativo (la entropía negativa es penalizada), pero el efecto es relativamente pequeño:

$$\frac{d(\Delta G^\circ)}{dT} = -\Delta S^\circ = +0{,}20 \text{ kJ/(mol·K)} > 0 \tag{47}$$

Implicación: La reacción permanece espontánea incluso a temperaturas altas (150–200°C).

4.7.2 Dependencia con presión

La reacción consume 1 mol de gas (H_2) produciendo sólido/líquido. Mayor presión desplaza el equilibrio hacia los productos:

$$\ln\left(\frac{K_2}{K_1}\right) \approx -\frac{\Delta V_{\text{rxn}}}{RT}\Delta P \tag{48}$$

Donde $\Delta V_{\text{rxn}} < 0$ (contracción de volumen).

Implicación: Mayor presión (10–50 bar) favorece la conversión, pero es un efecto secundario dado que K_{eq} es ya muy grande.

4.8 Conversión de equilibrio

Dado $K_{\text{eq}} > 10^{10}$, la conversión a equilibrio termodinámico es esencialmente cuantitativa (>99.99 %):

$$X_{\text{eq}} \approx 1 - \frac{1}{\sqrt{K_{\text{eq}}}} \approx 1 - 10^{-5} = 99{,}999\,\% \tag{49}$$

Conclusión: La limitación real no es el equilibrio termodinámico, sino la **cinética de reacción** (velocidad de hidrogenación) y la **selectividad** (evitar sobre-hidrogenación o descomposición).

4.9 Limitaciones fundamentales del proceso de hidrogenación

4.9.1 Control de selectividad

A pesar de la gran espontaneidad termodinámica, la hidrogenación puede proceder de forma no selectiva si no se controlan bien las condiciones:

- **Sobre-hidrogenación del carbonilo**: En presencia de catalizadores muy activos o a temperaturas elevadas, el grupo cetona (C=O) puede hidrogenarse a alcohol, perjudicando la reactividad en Etapa 4
- **Ruptura del anillo furánico**: A temperaturas >150°C con catalizadores de Ni o Ru, el anillo furánico puede abrirse, generando subproductos no deseados
- **Isomerización**: Migración del doble enlace, formando isómeros de menor reactividad para HDO

4.9.2 Desactivación del catalizador

Los catalizadores de hidrogenación son susceptibles a desactivación por:

- **Envenenamiento por O_2**: Oxidación irreversible de sitios metálicos activos

- **Envenenamiento por H_2O**: Sinterización de partículas metálicas en presencia de agua
- **Deposición de coque**: Formación de carbonáceos en sitios activos a T >150°C
- **Lixiviación de metal**: En solventes polares con trazas de ácido

Vida media típica: 5–10 ciclos, requiriendo regeneración por calcinación suave.

4.10 Clasificación y evaluación de rutas catalíticas para la hidrogenación

4.10.1 Ruta 1: Ni/Al_2O_3 (níquel soportado)

4.10.2 Descripción del catalizador

Níquel metálico (10–20 % p/p) reducido in situ o ex situ, soportado en alúmina de alta área superficial:

- Costo: USD 10–15/kg (económico)
- Disponibilidad: Comercial amplia (múltiples proveedores)
- Temperatura de reducción: 400–500°C con H_2 puro

4.10.3 Parámetros de reacción

Tabla 45: Parámetros operacionales para Ni/Al_2O_3 (Etapa 3)

Parámetro	Rango	Óptimo
Temperatura (°C)	100–150	125
Presión H_2 (bar)	20–50	30
Tiempo de reacción (horas)	2–5	3
Agitación (rpm)	600–1000	800

4.10.4 Rendimientos reportados

4.10.5 Ventajas

1. **Bajo costo**: USD 10–15/kg, más económico de todas las rutas evaluadas

Tabla 46: Rendimientos de H-FAF con Ni/Al_2O_3

T (°C)	**P (bar)**	**Tiempo (h)**	**H-FAF (%)**	**Sobre-hidrog. (%)**
120	30	3	96.2	3.8
125	30	3	96.4	3.6
130	35	2.5	95.8	4.2
Promedio	96.1 ± 0.31 %; sobre-hidrogenación 3.9 %			

2. **Amplia disponibilidad**: Múltiples proveedores, fácil de adquirir
3. **Cinética aceptable**: 3 horas, tiempo razonable para escala piloto
4. **Tecnología madura**: Ampliamente usada en industria química y alimentaria

4.10.6 Desventajas

1. **Selectividad limitada**: 96.4 % implica 3.6 % de sobre-hidrogenación
2. **Sensibilidad a impurezas**: Envenenamiento fácil por O_2, H_2S
3. **Riesgo de ruptura furánica**: A T >140°C con Ni
4. **Control riguroso requerido**: Temperatura y presión deben controlarse estrictamente

4.10.7 Análisis económico

Tabla 47: Costo operativo: Ni/Al_2O_3 por tonelada de H-FAF

Concepto	**Costo (USD/ton)**
F-Ac-F (base)	525
H_2 (30 bar)	15
Ni/Al_2O_3 (amortizado)	18
Solvente	8
Energía térmica (3 MJ/kg)	27
Electricidad	12
Mano de obra	42
Depreciación equipo	33
Tratamiento residuos	5
Costo total	**685**

4.10.8 Ruta 2: Pd/Al_2O_3 (paladio soportado)

4.10.9 Descripción del catalizador

Paladio metálico (5 % p/p) en alúmina de alta área superficial, el estándar de referencia para hidrogenación selectiva:

- Costo: USD 200–230/kg (muy elevado)
- Selectividad intrínseca alta para C=C vs. C=O
- Temperatura de activación: 200–300°C (reducción con H_2)

4.10.10 Parámetros de reacción

Tabla 48: Parámetros operacionales para Pd/Al_2O_3 (Etapa 3)

Parámetro	**Rango**	**Óptimo**
Temperatura (°C)	80–130	110
Presión H_2 (bar)	20–40	25
Tiempo de reacción (horas)	1–3	1.8
Agitación (rpm)	600–1000	800

4.10.11 Ventajas

1. **Alta selectividad**: 99.0 % H-FAF; mínima sobre-hidrogenación
2. **Cinética rápida**: 1.8 horas; mayor productividad por ciclo
3. **Condiciones moderadas**: Menor temperatura que Ni o Ru
4. **Ciclabilidad**: 8–10 ciclos con regeneración por calcinación

4.10.12 Desventajas

1. **Costo elevado**: USD 215/kg; 20x superior al Ni
2. **Sensibilidad a venenos**: Muy susceptible a S, N, halógenos
3. **Relación costo-beneficio desfavorable**: Solo +2.6 % selectividad respecto a Ni-Cu a 20x el costo

4.10.13 Análisis económico

Tabla 49: Costo operativo: Pd/Al_2O_3 por tonelada de H-FAF

Concepto	**Costo (USD/ton)**
F-Ac-F (base)	525
H_2 (25 bar)	13
Pd/Al_2O_3 (amortizado)	55
Solvente	8
Energía térmica (2.5 MJ/kg)	23
Electricidad	12
Mano de obra	42
Depreciación equipo	28
Tratamiento residuos	5
Costo total	**711**

Análisis: Costo +3.8 % vs. Ni puro, selectividad +2.6 % → relación costo-beneficio desfavorable para escala piloto.

4.10.14 Ruta 3: Ru/Al_2O_3 (rutenio soportado)

4.10.15 Descripción del catalizador

Rutenio metálico (3–5 % p/p) en alúmina o carbón activado; el catalizador de mayor actividad por unidad de masa:

- Costo: USD 370–400/kg (el más elevado de las rutas evaluadas)
- Actividad intrínseca: La más alta entre los metales del grupo platino
- Temperatura de activación: 150–200°C

4.10.16 Parámetros de reacción

Tabla 50: Parámetros operacionales para Ru/Al_2O_3 (Etapa 3)

Parámetro	**Rango**	**Óptimo**
Temperatura (°C)	60–110	90
Presión H_2 (bar)	15–35	20
Tiempo de reacción (horas)	1–2.5	1.5
Agitación (rpm)	600–1000	800

4.10.17 Ventajas

1. **Selectividad máxima**: 99.3 % H-FAF; la mejor de todas las rutas
2. **Cinética óptima**: 1.5 horas; mayor productividad del proceso
3. **Temperaturas bajas**: Opera a 60–110°C, reduciendo riesgo de reacciones secundarias
4. **Ciclabilidad alta**: 10–15 ciclos de operación

4.10.18 Desventajas

1. **Costo prohibitivo**: USD 385/kg; 38x superior al Ni; injustificable para escala piloto
2. **Disponibilidad limitada**: Pocos proveedores, alta volatilidad de precio
3. **Escala piloto**: Pocos datos a escala industrial para esta aplicación específica

Análisis: Costo +10.8 % vs. Ni puro, selectividad +1.0 % adicional vs. Pd → injustificable económicamente para la fase de demostración.

4.10.19 Ruta 4: Ni-Cu/Al_2O_3 (níquel-cobre, catalizador bimetálico)

4.10.20 Descripción del catalizador

Aleación Ni-Cu soportada en Al_2O_3:

- Carga: 10 % Ni, 2 % Cu (p/p)
- Relación atómica Ni:Cu = 5:1 a 8:1
- Costo: USD 12–18/kg (similar a Ni puro)
- Función del promotor: Reducir actividad global para mejorar selectividad

4.10.21 Mecanismo de promoción

El Cu actúa como promotor electrónico:

1. Deposición de Cu en sitios Ni superficiales

2. Reducción de densidad electrónica de Ni (menor actividad global)
3. Bloqueo de sitios que favorecen la sobre-hidrogenación
4. Preservación de sitios para adsorción preferencial de alquenos

4.10.22 Parámetros de reacción

Tabla 51: Parámetros operacionales para Ni-Cu/Al_2O_3 (Etapa 3)

Parámetro	**Rango**	**Óptimo**
Temperatura (°C)	100–140	110–125
Presión H_2 (bar)	25–45	30–35
Tiempo de reacción (horas)	2–5	3–4
Agitación (rpm)	800–1200	1000

4.10.23 Rendimientos reportados

Tabla 52: Rendimientos de H-FAF con Ni-Cu/Al_2O_3

T (°C)	**P (bar)**	**Tiempo (h)**	**H-FAF (%)**	**Sobre-hidrog. (%)**
110	30	4	98.5	1.5
120	30	3	98.2	1.8
125	32	2.5	97.8	2.2
Promedio	98.2 ± 0.35 %; sobre-hidrogenación 1.8 %			

Mejora vs. Ni puro: +1.8 % de selectividad; −1.8 % de subproductos.

4.10.24 Ventajas

1. **Selectividad mejorada**: 98.2 % vs. 96.4 % Ni puro
2. **Costo similar**: USD 12–18/kg; sin penalización económica respecto al Ni puro
3. **Cinética razonable**: 2.5–4 horas, aceptable para escala piloto
4. **Robustez**: Más tolerante a variaciones de condición que Ni puro
5. **Relación costo-beneficio**: +1.8 % de selectividad sin costo adicional significativo

4.10.25 Desventajas

1. **Cinética ligeramente más lenta**: Requiere tiempos de 3–4 horas
2. **Selectividad inferior a Pd/Ru**: 98.2 % vs. 99+ %
3. **Disponibilidad comercial**: Menos extendida que el Ni puro
4. **Preparación más compleja**: Requiere co-impregnación controlada

4.10.26 Análisis económico

Tabla 53: Costo operativo: Ni-Cu/Al_2O_3 por tonelada de H-FAF

Concepto	**Costo (USD/ton)**
F-Ac-F (base)	525
H_2 (30 bar)	15
Ni-Cu/Al_2O_3 (amortizado)	20
Solvente	8
Energía térmica (3 MJ/kg)	27
Electricidad	12
Mano de obra	42
Depreciación equipo	35
Tratamiento residuos	5
Costo total	**689**

Análisis: Costo +0.6 % vs. Ni puro; selectividad +1.8 % → excelente relación costo-beneficio.

4.11 Matriz comparativa de rutas catalíticas (Etapa 3)

4.12 Recomendación final para implementación (Etapa 3)

4.12.1 Ruta principal: Ni-Cu/Al_2O_3

Justificación:

1. **Balance óptimo selectividad-costo**: 98.2 % de selectividad con costo USD 689/ton (solo +0.6 % vs. Ni puro)

Tabla 54: Comparación integral de rutas catalíticas – Etapa 3

Criterio	**Ni**	**Pd**	**Ru**	**Ni-Cu**	**Objetivo**
Rendimiento H-FAF (%)	96.4	99.0	99.3	98.2	>99
Selectividad (%)	96.4	99.0	99.3	98.2	>99
Tiempo (horas)	3	1.8	1.5	3.5	<2
Costo catalizador (USD/kg)	10	215	385	15	<50
Costo operativo (USD/ton)	685	711	759	689	<700
Temperatura operacional (°C)	125	110	90	115	<150
Presión H_2 (bar)	30	25	20	30	<50
Ciclabilidad	5–7	8–10	10–15	6–8	>5
Madurez tecnológica	Industrial	Industrial	Piloto	Industrial	Industrial
Recomendación	**ALT**	No	No	**PRINCIPAL**	—

2. **Rendimiento compatible**: 98.2 % de H-FAF contribuye satisfactoriamente al objetivo global del 96 %
3. **Costo competitivo**: USD 15/kg vs. USD 215/kg (Pd) y USD 385/kg (Ru)
4. **Cinética aceptable**: 3–4 horas, compatible con la escala piloto
5. **Tecnología madura**: Catalizadores Ni-Cu ampliamente usados industrialmente
6. **Disponibilidad comercial**: Múltiples proveedores
7. **Recuperabilidad**: 6–8 ciclos de operación con regeneración simple

Parámetros recomendados de operación:

- Temperatura: 115–125°C
- Presión H_2: 30 bar
- Carga de catalizador: 3.5 % p/p
- Tiempo de residencia: 3.5 horas
- Relación Ni:Cu: 8:1 (atómica)
- H_2 mínimo 99.95 % de pureza

Rendimiento objetivo para planta piloto: 98.0–98.5 % de H-FAF.

4.12.2 Ruta alternativa: Ni puro sin promotor

Para reducción de costos en operación continua a gran escala:

- Rendimiento 96.4 % (aceptable)
- Costo USD 685/ton (mínimo de las rutas evaluadas)
- Requiere control muy riguroso de temperatura y presión
- Viable únicamente si los márgenes económicos son críticos

4.12.3 Rutas no recomendadas para etapa inicial

- **Pd**: Costo +3.8 %, selectividad +0.8 % → relación costo-beneficio desfavorable
- **Ru**: Costo +10.8 %, selectividad +1.0 % adicional → injustificable para planta piloto

4.13 Conclusiones de la evaluación: Etapa 3

1. La **hidrogenación** de F-Ac-F es una reacción termodinámicamente exotérmica ($\Delta G^\circ \approx -75$ kJ/mol) con selectividad intrínseca favorable hacia C=C vs. C=O cuando se optimizan las condiciones de operación.
2. El **rendimiento teórico** es exactamente 100 % (balance estequiométrico sin subproductos), pero los rendimientos prácticos son 96–99.3 % según catalizador, debido a limitaciones cinéticas y de selectividad.
3. Las **limitaciones fundamentales** incluyen: control de selectividad (C=C vs. C=O), desactivación por impurezas, envenenamiento por O_2/H_2O y riesgo de ruptura del anillo furánico a temperaturas elevadas.
4. Se evaluaron **cuatro rutas catalíticas**:
   - Ni/Al_2O_3: 96.4 %, USD 685/ton, cinética rápida (3 h)
   - Pd/Al_2O_3: 99.0 %, USD 711/ton, cinética rápida (1.8 h)
   - Ru/Al_2O_3: 99.3 %, USD 759/ton, cinética óptima (1.5 h)
   - Ni-Cu/Al_2O_3: 98.2 %, USD 689/ton, balance óptimo, **RECOMENDADO**

5. **Recomendación principal**: Ni-Cu soportado en Al_2O_3 a 115–125°C, 30 bar H_2, tiempo de residencia de 3.5 horas, con selectividad 98.2 % y costo operativo USD 689/ton.

6. El **requerimiento crítico** para toda esta etapa es disponer de H_2 de alta pureza (mínimo 99.95 %) y solventes secos para prevenir el envenenamiento del catalizador.

5 Hidrodesoxigenación

La cuarta y última etapa del proceso de Huber consiste en la hidrodesoxigenación (HDO) del intermediario H-FAF a alcanos saturados en rango jet/diésel (C_8–C_{13}), removiendo completamente los oxígenos funcionales. Esta etapa es crítica porque:

1. **Rendimiento reportado**: 91 %, el más bajo de las cuatro etapas, lo que refleja su mayor complejidad

2. **Reacción más exigente**: Requiere no solo saturación sino también **eliminación de oxígeno**, proceso termodinámicamente favorable pero cinéticamente lento

3. **Producto final**: Los alcanos generados deben cumplir especificaciones de combustible de aviación (ASTM D7566):

   - Viscosidad cinemática: 2.0–8.0 cSt a 15°C
   - Densidad: 0.755–0.840 g/mL
   - Punto de congelación: ≤ -47°C
   - Número de cetano: ≥ 35
   - Estabilidad térmica: estable a ≤ 60°C

4. **Demanda catalítica alta**: Requiere catalizadores bifuncionales con sitios tanto ácidos (para eliminar oxígeno) como metálicos (para hidrogenación)

5. **Requerimientos de H_2**: 30–60 bar de hidrógeno

5.1 Reacción global y estequiometría de la HDO

5.1.1 Ecuación química global

La hidrodesoxigenación de H-FAF a alcanos procede según:

$$C_8H_{14}O_3 + 3H_2 \xrightarrow[\text{T, P}]{\text{catalizador}} C_8H_{18} + 3H_2O \tag{50}$$

Donde:

- **H-FAF**: $C_8H_{14}O_3$, PM = 158 g/mol
- **H_2**: hidrógeno molecular, PM = 2 g/mol por mol
- **Octano**: C_8H_{18}, alcano C_8, PM = 114 g/mol
- **Agua**: subproducto, 3 moles por mol de sustrato (PM total = 54 g/mol)

5.1.2 Rendimiento estequiométrico teórico

$$Y_{\text{teórico}} = \frac{\text{PM}_{\text{alcano}}}{\text{PM}_{\text{H-FAF}} + 3 \times \text{PM}_{\text{H}_2}} = \frac{114}{158 + 6} = 0{,}68 \text{ g alcano/g reactivos} \tag{51}$$

El rendimiento teórico es más bajo que en etapas anteriores debido a la pérdida de masa como agua. El rendimiento experimental reportado (91 %) incluye la posible formación de productos C_9–C_{13} por oligomerización controlada.

5.1.3 Termodinámica de la hidrodesoxigenación

Observaciones críticas:

- **Altamente exotérmica**: $\Delta H < 0$ (liberación significativa de energía)
- **Requiere presión moderada**: ΔG se vuelve negativo solo a P > 20 bar
- **Disminución de entropía**: $\Delta S < 0$; reacción menos favorable entrópicamente
- **Temperatura moderada óptima**: A T muy alta, la reacción se vuelve menos espontánea

Tabla 55: Parámetros termodinámicos de la HDO selectiva (estimados DFT/experimentales a 298 K)

Parámetro	**Valor**	**Unidad**
ΔH° (remoción de oxígeno)	-285	kJ/mol
ΔH° (saturación residual)	-65	kJ/mol
ΔH° total	-350	kJ/mol
ΔG° (298 K, 1 bar H_2)	$+52$	kJ/mol
ΔG° (298 K, 30 bar H_2)	-35	kJ/mol
ΔS°	-185	J/(mol·K)
Espontaneidad (T > 300 K, P > 20 bar)	Espontánea	—

- **Rango óptimo**: 150–250°C y 30–60 bar H_2

5.2 Mecanismo de la hidrodesoxigenación

5.3 Rutas mecanísticas propuestas

Existen dos mecanismos principales de HDO en catalizadores de sulfuros metálicos (CoMoS, NiMoS):

5.3.1 Ruta 1: Desoxigenación reductiva (HYD)

1. Hidrogenación del grupo funcional (C=O → CHOH)
2. Protonación y escisión del enlace C-O
3. Hidrogenación del carbono resultante

$$\text{R-C(=O)-R'} + 3\text{H}_2 \xrightarrow{\text{cat}} \text{R-CH}_2\text{-R'} + \text{H}_2\text{O} \tag{52}$$

5.3.2 Ruta 2: Descarboxilación (DCO)

1. Descarboxilación directa: pérdida de CO o CO_2
2. Hidrogenación del doble enlace resultante

$$\text{R-COOH} + \text{H}_2 \xrightarrow{\text{cat}} \text{R-H} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \tag{53}$$

Para H-FAF, que contiene dos grupos carbonilo, ambas rutas contribuyen:

- Carbonilo aislado: preferentemente HYD (hidrogenación reductiva)
- Carbonilo α-β insaturado: competencia HYD vs. DCO

5.3.3 Ciclo catalítico en sulfuros metálicos

En catalizadores CoMoS o NiMoS, el ciclo redox es:

$$[\text{Metal}]_{\text{oxid.}} + \text{H}_2 \rightarrow [\text{Metal}]_{\text{red.}} + \text{H}_2\text{O} \tag{54}$$

$$[\text{Metal}]_{\text{red.}} + \text{R-C(=O)-R'} \rightarrow [\text{Metal}]_{\text{oxid.}} + \text{R-CH}_2\text{-R'} \tag{55}$$

El sitio metálico se regenera continuamente por reducción con H_2.

5.4 Clasificación de rutas catalíticas para HDO

Tabla 56: Clasificación de rutas catalíticas para HDO de cetonas aromáticas

Categoría	**Catalizador**	**Conversión (%)**	**TRL**
Sulfuros metálicos	CoMoS, NiMoS	85–98	9
Carburos metálicos	MoC, WC, Mo_2C	75–92	6–7
Fosfuros metálicos	Ni_2P, Mo_2P	80–95	5–6
Óxidos soportados	Ni/SiO_2, Co/Al_2O_3	70–90	4–5
Metales soportados	Pd/C, Pt/Al_2O_3, Ni/C	60–85	7–8
Bimetálicos	NiMo, CoMo, RuNi	85–98	6–8

5.5 Evaluación detallada de rutas catalíticas para HDO

5.5.1 Ruta 1: Sulfuros metálicos (CoMoS, NiMoS)

5.5.2 Características generales

Los sulfuros metálicos, particularmente CoMoS (cobalto-molibdeno sulfurado) y NiMoS (níquel-molibdeno sulfurado), son los catalizadores industriales estándar para HDO:

- **Composición**: Mo como metal principal, Co o Ni como promotor, S como ligando
- **Estructura**: Fase activa MoS_2 laminada con Co/Ni promoviendo sitios de borde
- **Sitios activos**: Vacantes de azufre en borde de MoS_2 y sitios metálicos
- **Soporte**: Alúmina (Al_2O_3), sílice (SiO_2) o carbón activado
- **Costo**: USD 20–60/kg (económico)
- **Disponibilidad**: Comercial (múltiples proveedores: Albemarle, Haldor Topsøe, Exxon Mobil)

5.5.3 Ventajas de los sulfuros metálicos

1. **Actividad muy alta**: Conversión >95 % típicamente
2. **Selectividad**: Excelente para HDO sin craqueo excesivo
3. **Robustez**: Muy tolerante a impurezas y heteroátomos (N, S)
4. **Escalabilidad industrial**: Ampliamente usado en desulfuración e hidrotratamiento de petróleo
5. **Economía**: Costo bajo, vida útil larga (1–3 años en operación continua)

5.5.4 Desventajas de los sulfuros metálicos

1. **Requiere sulfidación**: Necesita H_2S o DMDS para mantener la fase activa MoS_2
2. **Contaminación del producto**: Trazas de azufre pueden incorporarse al alcano final
3. **Manejo de H_2S**: Gas tóxico, requiere equipamiento y protocolos de seguridad adicionales
4. **Temperatura moderada-alta**: Opera mejor a 200–300°C; riesgo de craqueo a T excesiva

Tabla 57: Costo operativo: $CoMoS/Al_2O_3$ por tonelada de alcanos C_8–C_{13}

Concepto	**Costo (USD/ton)**
H-FAF (base)	689
H_2 (50 bar)	35
$CoMoS/Al_2O_3$ (amortizado)	22
H_2S (sulfidación)	8
Energía térmica (5 MJ/kg)	45
Electricidad	18
Mano de obra	48
Depreciación equipo	40
Tratamiento residuos	12
Costo total	**917**

5.5.5 Análisis económico

5.5.6 Ruta 2: Carburos metálicos (Mo_2C, WC)

5.5.7 Características generales

Los carburos metálicos representan una alternativa emergente con propiedades catalíticas intermedias entre metales nobles y sulfuros:

- **Composición**: Mo_2C (carburo de molibdeno) o WC (carburo de wolframio)
- **Ventaja clave**: No requieren sulfidación continua; más estables ante variaciones de alimentación
- **Costo**: USD 40–80/kg (moderado)
- **TRL**: 6–7 (demostraciones piloto)

5.5.8 Ventajas

1. **Sin sulfidación**: Elimina la necesidad de H_2S, simplificando operación
2. **Mayor sostenibilidad**: Menor generación de efluentes sulfurados
3. **Selectividad razonable**: 75–92 % de conversión, mejora con optimización
4. **Transición tecnológica**: Viable a mediano plazo sobre la base de CoMoS

5.5.9 Desventajas

1. **Menor actividad**: 75–92 % vs. 85–98 % para sulfuros
2. **TRL menor**: Escala piloto; datos industriales limitados para esta aplicación
3. **Desactivación por oxidación**: Sensible a trazas de O_2 y H_2O en la alimentación
4. **Mayor CAPEX inicial**: Requiere reactor y condiciones de síntesis específicas

5.5.10 Ruta 3: Fosfuros metálicos (Ni_2P, Mo_2P)

Los fosfuros metálicos ofrecen alta actividad para HDO sin requerimientos de sulfidación, pero su TRL 5–6 los hace prematuros para implementación en escala demostradora. Se identifican como **tecnología de mejora futura** a evaluar en Año 3–5 de operación.

5.6 Recomendación final para implementación (Etapa 4)

5.6.1 Ruta principal: $CoMoS/Al_2O_3$ pre-sulfidado

Configuración recomendada: CoMoS comercial pre-sulfidado (relación Co:Mo atómica 1:3–1:4, soporte Al_2O_3 mesoporoso).

Justificación:

1. **Tecnología madura**: TRL 9, ampliamente implementada en refinería y biorrefinería
2. **Rendimiento demostrado**: El 91 % reportado por Huber et al. es alcanzable bajo control cuidadoso
3. **Economía**: Costo USD 20–40/kg, permite reemplazo si la desactivación lo requiere
4. **Robustez**: Tolera variabilidad en la alimentación de H-FAF proveniente de Etapa 3
5. **Escalabilidad**: Proceso industrializado, múltiples proveedores disponibles
6. **Integración**: Compatible con sistemas de hidrotratamiento existentes
7. **Transición futura**: Si CoMoS llega al fin de su vida útil, la transición a Mo_2C es técnicamente sencilla

Condiciones operacionales recomendadas:

Tabla 58: Condiciones recomendadas para operación en escala demostradora – Etapa 4 (HDO)

Parámetro	Valor
Catalizador	$CoMoS/Al_2O_3$ (comercial, pre-sulfidado)
Tipo de reactor	Lecho fijo descendente, 200 mL de catalizador
Temperatura	220°C
Presión total	50 bar
Presión parcial H_2	48 bar (95 % conversión H_2)
WHSV	1.0 h^{-1} (3 g H-FAF/g cat/h)
Relación H_2/alimento	250 (volumen, STP)
Conversión esperada	96–98 %
Selectividad a C_8–C_{13}	91–94 %
Rendimiento global de producto	88–92 %
Vida útil del catalizador	6–9 meses

5.6.2 Descripción del reactor recomendado

- **Tipo**: Reactor de lecho fijo de acero inoxidable 316L, operación continua
- **Geometría**: Lecho empacado descendente (sólido fluye por gravedad)
- **Carcasa**: Diámetro 0.1 m, altura 0.5 m (volumen útil ≈ 3.9 L)
- **Carga de catalizador**: 200–300 mL (60–75 % del volumen útil)
- **Control de temperatura**: Horno tubular eléctrico, control PID, termopar tipo K central
- **Presión**: Válvula de contrapresión regulada a 50 bar
- **Flujo de H_2**: Controlado por MFC (controlador de flujo másico), 0–100 L/h
- **Alimentación de H-FAF**: Bomba de pistón de precisión, 0.1–2 mL/min

5.6.3 Rutas no recomendadas para etapa inicial

- **Carburos metálicos (Mo_2C)**: TRL 6–7; datos a escala industrial insuficientes para esta aplicación específica. Recomendados como proyecto de transición en Año 3–5
- **Fosfuros metálicos**: TRL 5–6; aún en fase de investigación, escala piloto no demostrada

5.7 Integración con el proceso global

5.7.1 Interfaz con Etapa 3 (Hidrogenación)

- El H-FAF proveniente de Etapa 3, tras enfriamiento y filtración del catalizador, se concentra parcialmente por destilación a vacío
- Concentración recomendada: 10–20 wt % en etanol para operación continua en lecho fijo
- Pureza mínima requerida: >98 % (trazas de etanol y acetona <2 % son aceptables)
- **Requisito crítico**: Ausencia de agua >500 ppm; concentraciones superiores pueden desactivar el catalizador CoMoS

5.7.2 Recuperación y purificación de productos

1. **Separación gas-líquido**: El efluente del reactor (mezcla de alcanos, agua y H_2 no reaccionado) se condensa en intercambiador de calor a 5°C
2. **Separación de agua**: Decantador inmiscible separa capa acuosa (con trazas de alcanos) de capa orgánica (alcanos puros)
3. **Deshidratación**: Paso por lecho de CaH_2 o tamiz molecular Al_2O_3 (3Å) para remover agua residual
4. **Destilación de purificación**: Destilación atmosférica simple separa:
   - Fracción C_6–C_7: base de referencia (5–10 % del rendimiento)
   - Fracción C_8–C_{13}: producto objetivo (88–92 % del rendimiento)
   - Fracción C_{14}+: residuo (2–5 %)
5. **Ajuste de especificaciones**: El producto C_8–C_{13} se ajusta mediante blending para cumplir ASTM D7566:
   - Si densidad baja: blending con fracción C_{13}+
   - Si viscosidad baja: blending con alcanos C_{12}–C_{14}

5.8 Análisis económico de la HDO

Tabla 59: Análisis de costos operacionales – Etapa 4 (HDO)

Concepto	**Costo (USD/año)**
Catalizador CoMoS (carga inicial + reposición)	15,000–25,000
Hidrógeno (350 ton/año a USD 2.50/kg)	875,000
Vapor (para destilación)	120,000
Refrigerante (agua enfriada)	35,000
Utilidades eléctricas	85,000
Mantenimiento y reparaciones	50,000
Total OPEX estimado	**1,180,000**
OPEX por kg de producto final	**0.35–0.40 USD/kg**

Tabla 60: Comparación de costos: SAF vía furfural vs. otras rutas

Ruta de SAF	**Costo estimado (USD/L)**	**TRL / Madurez**
Vía furfural (Huber)	2.50–3.50	4–5
Vía Fischer-Tropsch	2.00–2.80	7–8
Vía pirólisis de residuos	2.20–3.00	4
SAF de caña de azúcar	2.00–2.50	6
Queroseno convencional	0.80–1.20	10

El costo del SAF vía furfural (2.50–3.50 USD/L) es competitivo respecto a las alternativas emergentes de biorrefinería y posiciona favorablemente al proceso de Huber en el mercado de aviación sostenible.

5.9 Conclusiones de la evaluación: Etapa 4

1. La **Etapa 4 (HDO)** es técnicamente desafiante pero viable mediante catalizadores CoMoS bien establecidos industrialmente.
2. El **rendimiento reportado del 91 %** por Huber et al. es alcanzable bajo control cuidadoso de temperatura (220°C), presión (50 bar H_2) y carga de catalizador (WHSV $\approx 1\ h^{-1}$).
3. **CoMoS/Al_2O_3** es la tecnología óptima para escala de demostración, combinando robustez, bajo costo y madurez industrial (TRL 9).
4. La **transición a carburos metálicos** (Mo_2C) es viable en el futuro para simplificar la operación (eliminar sulfidación) y mejorar la sustentabilidad del proceso.

5. El **costo operacional de HDO** (≈0.35–0.40 USD/kg de producto) es aceptable en el contexto de la economía global del proceso.

6. Los **alcanos finales** cumplen especificaciones ASTM D7566 para combustible de aviación sostenible (SAF), abriendo el mercado de aviación descarbonizada.

7. El **proceso integrado** (Etapas 1–4) logra una eficiencia de cascada de ≈76 % (rendimiento global reportado por Huber), mejorable a 88 % mediante optimización individualizada de cada etapa.

5.10 Resumen ejecutivo de conclusiones por etapa catalítica

En esta sección se consolidan los hallazgos de los cuatro capítulos anteriores relativos a la evaluación de rutas catalíticas para cada etapa del proceso de Huber. La Tabla 61 sintetiza las conclusiones clave:

Tabla 61: Resumen ejecutivo: conclusiones catalíticas por etapa

Etapa	Reacción	Catalizador recomendado	Conv.	Select.	Rend.
1	Xilosa → Furfural	H_2SO_4 2 % (bifásico agua/MIBK)	95 %	60–70 %	62–68 %
2	F + Ac → FAF	Mg:Al LDH (3:1, EtOH)	95 %	90 %	96 %
3	FAF → H-FAF	Ni-Cu/Al_2O_3 (30 bar H_2)	98 %	98.2 %	98 %
4	H-FAF → Alcanos	CoMoS/Al_2O_3 (220°C, 50 bar H_2)	96 %	91 %	91 %

5.10.1 Etapa 1: Deshidratación de xilosa a furfural

Conclusión catalítica:

La ruta **homogénea en sistema bifásico** (H_2SO_4 diluido + extracción con MIBK) es superior a alternativas heterogéneas por:

- Selectividad 60–70 % (vs. 45–55 % monofásico)
- Rendimiento alcanzable 62–68 % (vs. 45–55 %)
- Reducción drástica de formación de huminas (5–10 % vs. 20–30 %)

- Cinética rápida (30–60 min vs. 2–4 h heterogénea)

Sin embargo, **para escala de demostración regional**, se recomienda iniciar con **ruta heterogénea con zeolita H-Beta** (rendimiento 45–65 %) debido a:

- Menor corrosión (importante en contexto de recursos limitados)
- Catalizador reutilizable (reducción de OPEX)
- Compatible con infraestructura local
- Posible transición futura a sistema bifásico una vez demostrada la viabilidad

Parámetros críticos para simulación:

$$r_{\text{xilosa}} = k_0 e^{-E_a/RT}[\text{H}^+][X] \quad \text{con} \quad k_0 = 1{,}2 \times 10^6 \text{ h}^{-1}, \quad E_a = 110 \text{ kJ/mol} \tag{56}$$

$$r_{\text{huminas}} = k_{\text{hum}}[F]^2[\text{H}^+] \quad \text{con} \quad k_{\text{hum}} = 0{,}8 \times 10^3 \text{ L}^2/(\text{mol}^2\cdot\text{h}) \tag{57}$$

5.10.2 Etapa 2: Condensación aldólica de furfural con acetona

Conclusión catalítica:

La ruta **heterogénea con óxidos mixtos basicados** (Mg:Al LDH relación 3:1) es óptima para escala media por:

- Selectividad 90 % (excelente entre todas las etapas)
- Rendimiento 96 % (el más alto del proceso)
- Reutilizable 8–15 ciclos
- Compatible con solventes verdes (etanol)
- Menor impacto ambiental que la ruta homogénea

La **ruta homogénea (NaOH acuoso)** es una alternativa rápida (2–4 h) si la presión de tiempo es crítica, pero genera residuos alcalinos que requieren neutralización.

Parámetros críticos para simulación:

$$r_{\text{aldol}} = k_{\text{cat}} \frac{[F][A]}{1 + K_F[F] + K_A[A]} \quad \text{con} \quad k_{\text{cat}} = 0{,}15 \text{ mol/(g cat·h)}, \quad K_F = 0{,}5 \text{ L/mol}, \quad K_A = 2{,}0 \text{ L/mol} \tag{58}$$

Donde F = furfural, A = acetona, ambos expresados en mol/L.

5.10.3 Etapa 3: Hidrogenación selectiva de FAF a H-FAF

Conclusión catalítica:

La ruta **con catalizador Ni-Cu/Al_2O_3** es la recomendada por:

- Selectividad 98.2 % (evita sobre-reducción del carbonilo)
- Conversión cuasi-completa del 98 %
- Reutilizable mediante calcinación
- Escalabilidad industrial probada
- Costo competitivo (USD 12–18/kg; 15x inferior al Pd)

El **catalizador de Ni puro** es la opción alternativa (costo mínimo) si se acepta selectividad moderada (96.4 %) y se dispone de control riguroso de condiciones.

Parámetros críticos para simulación (modelo de Michaelis-Menten):

$$r_{\text{hidrog}} = \frac{k_{\max}[\text{H-FAF}]}{K_m + [\text{H-FAF}]} \tag{59}$$

Con valores experimentales típicos:

$$k_{\max} = 2{,}5 \text{ mmol/(g Pd·min)}, \quad K_m = 1{,}8 \text{ mmol/L}, \quad P_{H_2} = 30 \text{ bar} \tag{60}$$

Dependencia con presión de H_2:

$$r_{\text{obs}} = r_{\text{base}} \times (1 + \alpha P_{H_2}^{0,5}) \quad \text{con} \quad \alpha = 0{,}15 \text{ bar}^{-0,5} \tag{61}$$

5.10.4 Etapa 4: Hidrodesoxigenación de H-FAF a alcanos

Conclusión catalítica:

La ruta **con catalizador CoMoS/Al_2O_3 pre-sulfidado** es la recomendada por:

- Conversión 96 % (aceptable para etapa final)

- Selectividad 91 % a alcanos C_8–C_{13}
- Tecnología industrial madura (TRL 9)
- Vida útil de 6–12 meses
- Robustez ante impurezas provenientes de etapas anteriores

La transición futura a **carburos metálicos (Mo_2C)** es viable para eliminar el requisito de sulfidación con H_2S.

Parámetros críticos para simulación (modelo de Langmuir-Hinshelwood bifuncional):

$$r_{\text{HDO}} = \frac{k[\text{H-FAF}]P_{H_2}}{(1 + K_{\text{ads}}[\text{H-FAF}])^2} \tag{62}$$

Con valores típicos para CoMoS:

$$k = 0{,}45 \text{ mol/(g cat·h·bar)}, \quad K_{\text{ads}} = 2{,}2 \text{ L/mol}, \quad E_a = 85 \text{ kJ/mol} \tag{63}$$

Dependencia con temperatura (Arrhenius):

$$k(T) = k_{\text{ref}} \exp\left[\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_{\text{ref}}} - \frac{1}{T}\right)\right] \quad \text{con} \quad k_{\text{ref}} = 0{,}45 \text{ (a } 220^\circ\text{C)} \tag{64}$$

6 Simulación Computacional del Proceso Integrado

6.1 Introducción al modelo de simulación

Como etapa final de esta investigación, se desarrolló una simulación computacional integral del proceso de producción de Combustible de Aviación Sostenible (SAF) a partir de soca de café, cubriendo desde el pretratamiento hidrotérmico de la biomasa hasta la destilación final de los alcanos de cadena media. El modelo fue implementado en Python 3.11 haciendo uso de las bibliotecas `NumPy`, `SciPy` y `Matplotlib`, y resuelve de forma acoplada los balances de masa, energía y dimensionamiento de equipos para cada etapa del proceso.

El objetivo de la simulación es doble: (i) validar que la Ruta Catalítica Óptima Integrada (RCOI) definida en los capítulos anteriores es coherente en términos de balances globales cuando se parte de biomasa real (soca de café, 55 % de humedad, 24 % de hemicelulosa en

base seca), y (ii) cuantificar los requerimientos de utilidades —electricidad, vapor, agua de enfriamiento, hidrógeno verde, THF, HCl, NaOH y acetona— necesarios para una planta de escala piloto continua con una alimentación de 1 200 kg/h de biomasa húmeda.

6.2 Arquitectura del modelo

El simulador se organizó en siete módulos independientes pero acoplados secuencialmente a través de corrientes de proceso:

1. **Módulo 0 — Pretratamiento LHW**: Hidrólisis hidrotérmica con agua líquida caliente (*Liquid Hot Water*, 170 °C, 20 min) de la soca de café para solubilizar la fracción hemicelulósica y obtener un extracto acuoso rico en xilosa (21.2 g/L). El sólido residual (lignina + celulosa + cenizas) se destina a la caldera de biomasa.

2. **Módulo 1 — Reactor bifásico CSTR**: Deshidratación de xilosa a furfural en sistema bifásico agua/THF con catálisis ácida homogénea (HCl) y efecto *salting-out* (NaCl), a 160 °C y 16.2 bar, con un tiempo de residencia de 5 min. El modelo cinético reproduce los resultados de Gallo et al. (2013, Run 9): conversión de xilosa del 99.8 %, selectividad de furfural del 86.9 % y rendimiento del 86.7 %.

3. **Módulo 1b — Tren de separación**: Secuencia de operaciones unitarias para recuperar el furfural y reciclar el THF: intercambiador recuperativo HX-200, válvula de expansión VE-200, enfriador E-200, decantador bifásico D-200, neutralización de la fase acuosa ácida (NaOH) y flash a vacío V-202 para evaporar el THF y obtener furfural concentrado en el fondo.

4. **Módulo 2 — Reactor CSTR**: Condensación aldólica de furfural con acetona sobre Amberlyst-70, resuelta en estado estacionario mediante `least_squares`, con cinética reversible de dos etapas (furfural + acetona $\rightleftharpoons$ C8, C8 + furfural $\rightleftharpoons$ C13).

5. **Módulo 3 — Decantador líquido-líquido**: Separación de la fase orgánica (C8/C13 oxigenados) de la fase acuosa (agua + acetona + furfural residual). La fase orgánica alimenta el tren HDO; la fase acuosa se envía a la columna D-ACE.

6. **Módulo 3b — D-ACE**: Destilación de la corriente acuosa para recuperar acetona en cabeza (95 % de eficiencia) y reciclarla al CSTR. El agua de fondo se recircula al pretratamiento LHW.

7. **Módulo 4 — Tren HDO**: Bomba B-101, compresor de H_2 fresco C-101 (3 etapas,

1→60 bar), precalentador E-101, reactor de saturación R1 (Ni-Cu/Al_2O_3, 110 °C, 60 bar), calentamiento intermedio E-102 (Dowtherm A), reactor de hidrodesoxigenación R2 (CoMoS/Al_2O_3, 260 °C, 60 bar), enfriador E-103, separador gas-líquido a alta presión V-101HP, compresor de reciclo C-102 (1 etapa), purga de gases ligeros y columna de destilación D-101 para purificación del SAF.

6.3 Cinética implementada

Para el reactor bifásico (Módulo 1), se adoptó un modelo CSTR estacionario con tres reacciones en paralelo y extracción simultánea del furfural a la fase orgánica (THF):

$$r_1 = k_1 \cdot C_{\text{xil}}^{\text{aq}}, \qquad r_2 = k_2 \cdot C_{\text{fur}}^{\text{aq}}, \qquad r_3 = k_3 \cdot C_{\text{xil}}^{\text{aq}} \tag{65}$$

donde r_1 es la deshidratación de xilosa a furfural, r_2 la degradación de furfural a huminas, y r_3 la ruta directa de xilosa a huminas. El coeficiente de distribución $K_D = 12{,}0$ (THF/agua) y la relación de volúmenes orgánico/acuoso ($\Phi = 2{,}0$) determinan un factor de extracción efectivo $K_D^{\text{eff}} = K_D \cdot \Phi$ que desplaza el equilibrio hacia la protección del furfural. Las constantes k_1, k_2 y k_3 fueron calibradas simultáneamente mediante `least_squares` para reproducir exactamente los targets experimentales de Gallo et al. (2013, Run 9).

Para el reactor CSTR de condensación aldólica (Módulo 2), se implementó cinética reversible de dos etapas:

$$r_{C8} = k_1^{\text{CSTR}} \cdot C_A \cdot \theta_F - k_{-1}^{\text{CSTR}} \cdot C_{C8} \tag{66}$$

$$r_{C13} = k_2^{\text{CSTR}} \cdot C_{C8} \cdot \theta_F - k_{-2}^{\text{CSTR}} \cdot C_{C13} \tag{67}$$

donde $\theta_F = C_F/(K_m + C_F)$ es un término de saturación del furfural sobre la superficie del Amberlyst-70, y C_A es la concentración de acetona.

Para los reactores PFR de saturación e HDO (Módulo 4), se empleó cinética de Langmuir-Hinshelwood con inhibición por adsorción de los orgánicos:

$$r_i = \frac{k_i \cdot C_{\text{org}} \cdot C_{H_2}}{1 + K_{\text{ads}}(C_{C13} + C_{C8})} \tag{68}$$

Las constantes preexponenciales k_0 fueron calibradas mediante `brentq` para alcanzar una

conversión objetivo del 99.5 % en cada reactor, partiendo de la ecuación de Arrhenius con energías de activación de 65 kJ/mol (R1) y 90 kJ/mol (R2). Las ecuaciones diferenciales ordinarias se resolvieron con `solve_ivp` (método LSODA, tolerancias rtol = 10^{-10}, atol = 10^{-12}).

6.4 Resultados del pretratamiento LHW — Módulo 0

El pretratamiento hidrotérmico con agua líquida caliente a 170 °C y 20 min de tiempo de residencia procesa 1 200 kg/h de soca de café con 55 % de humedad (540 kg/h en base seca). La Tabla 62 resume los resultados.

Tabla 62: Resultados del pretratamiento LHW de soca de café.

Variable	Valor	Unidad
Biomasa húmeda (entrada)	1 200.00	kg/h
Biomasa seca	540.00	kg/h
Hemicelulosa	129.60	kg/h
Celulosa	205.20	kg/h
Lignina	118.80	kg/h
Relación líquido/sólido	8	L/kg
Extracto acuoso	4 320.00	L/h
Xilosa en extracto (21.2 g/L)	610.03	mol/h
Sólido residual → caldera	340.20	kg/h
Calor LHW requerido	728.02	kW
Vapor 6 bar requerido	1 257.01	kg/h
Energía caldera disponible	1 431.60	kW

El sólido residual, compuesto por lignina (PCI = 24 MJ/kg), celulosa (PCI = 17.5 MJ/kg) y cenizas, se destina a una caldera de biomasa con eficiencia del 80 %, generando 1 431.60 kW de potencia térmica disponible, lo que cubre con holgura la demanda de calor del pretratamiento (728.02 kW) y los demás consumidores de vapor del proceso, como se discute en la sección de integración energética.

6.5 Resultados del reactor bifásico — Módulo 1

6.5.1 Condiciones de operación y calibración cinética

El reactor bifásico CSTR opera a 160 °C, 16.2 bar, con un tiempo de residencia de 5 min y un volumen total de 1 210.39 L (fase acuosa: 403.46 L; fase orgánica: 806.93 L). Las constantes cinéticas calibradas fueron: $k_1 = 44{,}237\,\text{min}^{-1}$, $k_2 = 0{,}790\,\text{min}^{-1}$, $k_3 = 40{,}542\,\text{min}^{-1}$.

La Tabla 63 resume los resultados de la simulación comparados con los targets experimentales.

Tabla 63: Resultados del reactor bifásico CSTR a 160 °C, 16.2 bar, τ=5 min. Referencia: Gallo et al. (2013, Run 9).

Variable	Simulado	Target	Unidad
Conversión de xilosa	99.79	99.8	%
Selectividad de furfural	86.89	86.9	%
Rendimiento de furfural	86.71	86.7	%
Furfural en fase orgánica	96.0	—	%
Furfural orgánica (flujo)	48.78	—	kg/h
Huminas producidas	11.97	—	kg/h
THF alimentado	9 072.00	—	kg/h
HCl alimentado	68.95	—	kg/h
NaCl alimentado	907.20	—	kg/h
Calor de reacción	2.20	—	kW
Potencia agitador (Rushton)	0.14	—	kW

El rendimiento del 86.7 % representa una mejora sustancial respecto al sistema monofásico acuoso con zeolita H-Beta (28–35 % según la evaluación bibliográfica del capítulo anterior), confirmando que la extracción simultánea con THF es la estrategia de mayor impacto sobre el rendimiento global del proceso.

6.5.2 Balance de materia del reactor bifásico

Las principales corrientes de entrada y salida del reactor son:

- **Entrada fase acuosa**: 4 320 L/h de extracto LHW (∼4 536 kg/h), con HCl (68.95 kg/h, relación molar HCl/xilosa = 3.1) y NaCl (907.20 kg/h, 20 % en peso sobre la fase acuosa).
- **Entrada fase orgánica**: THF (9 072.00 kg/h) en relación 2:1 (orgánico/acuoso en masa).
- **Salida fase orgánica**: 507.74 mol/h de furfural (48.78 kg/h, 96 % del producido) + THF + trazas de agua.
- **Salida fase acuosa**: Agua + HCl + NaCl + huminas + xilosa no convertida + furfural residual (∼4 %).

- **Huminas**: 11.97 kg/h, producidas por las rutas de degradación (r_2 y r_3); se destinan a la caldera de biomasa.

6.5.3 Energía del reactor bifásico

El calor exotérmico de deshidratación ($\Delta H = -15\,\text{kJ/mol}$) genera una carga térmica de 2.20 kW, disipada con agua de enfriamiento en la camisa del reactor (94.81 kg/h con $\Delta T = 20\,^\circ\text{C}$). La potencia del agitador (turbina Rushton, $N_P = 5{,}0$) es de 0.14 kW.

6.6 Resultados del tren de separación — Módulo 1b

6.6.1 HX-200: Intercambiador recuperativo

El efluente bifásico (160 °C) se enfría a 90 °C en contracorriente con la alimentación fresca (25 °C), precalentándola hasta 95.0 °C. El calor recuperado es 740.88 kW, con un área de transferencia de 22.80 m^2 (LMTD = 65.0 °C, $U = 500\,\text{W/m}^2\cdot\text{K}$).

6.6.2 VE-200: Válvula de expansión

La despresurización de 16.2 bar a 1.013 bar genera un enfriamiento por efecto Joule-Thomson de 5.3 °C (temperatura de salida: 84.7 °C) y una vaporización parcial del 3.6 % del THF.

6.6.3 E-200: Enfriador post-expansión

El efluente se lleva de 84.7 °C a 60 °C con agua de torre de enfriamiento ($\Delta T = 15\,^\circ\text{C}$). El calor removido es 261.26 kW, requiriendo 14 986.31 kg/h de agua de enfriamiento.

6.6.4 D-200: Decantador bifásico

La separación a 60 °C y 1 bar produce:

- **Fase orgánica** (THF + furfural + trazas de agua): 8 757.90 kg/h, con 48.78 kg/h de furfural → V-202.

- **Fase acuosa** (agua + HCl + NaCl + huminas + xilosa residual): 5 889.22 kg/h, con HCl (68.95 kg/h) y huminas (11.97 kg/h) → neutralización.

6.6.5 Neutralización

El HCl de la fase acuosa (68.95 kg/h) se neutraliza estequiométricamente con NaOH (75.64 kg/h): HCl + NaOH → NaCl + H_2O. Las huminas se separan por filtración y se envían a la caldera.

6.6.6 V-202: Flash a vacío

La fase orgánica del D-200 se somete a evaporación flash a 0.40 bar y 60 °C, vaporizando el 99.5 % del THF (8 575.31 kg/h), que se condensa y recicla al reactor bifásico. El fondo contiene furfural concentrado (48.69 kg/h; 506.73 mol/h) que alimenta al CSTR de condensación aldólica. El calor del flash es 990.92 kW y el condensador requiere 56 840.79 kg/h de agua de enfriamiento.

6.7 Resultados del reactor CSTR — Módulo 2

6.7.1 Perfil de estado estacionario

La condensación aldólica de furfural con acetona sobre Amberlyst-70 se resolvió barriendo el tiempo espacial $\tau' = W_{\text{cat}}/Q$ hasta encontrar la condición óptima. La Tabla 64 resume los resultados en el óptimo.

Las constantes cinéticas implementadas ($k_1 = 1{,}05 \times 10^{-3}\,\text{L/(mol·min)}$, $k_2 = 3{,}80 \times 10^{-2}\,\text{L/(mol·min)}$, con constantes reversas $k_{-1} = 2{,}0 \times 10^{-3}$ y $k_{-2} = 3{,}0 \times 10^{-3}$, escaladas por un factor de 0.5) describen adecuadamente la reactividad del sistema. El rendimiento de C13 del 90.1 % es coherente con el rango bibliográfico de 85–95 % reportado para condensación aldólica de furfural con acetona. La acetona no reaccionada (14.82 kg/h) se recupera en la columna D-ACE.

Tabla 64: Resultados del CSTR de condensación aldólica en condición óptima ($\tau'_{\text{óptimo}} = 1\,142\,\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{min/L}$).

Variable	Valor	Unidad
Tiempo espacial óptimo τ'	1 142	$\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{min/L}$
Masa de catalizador W_{cat}	19.29	kg
Volumen líquido del reactor	385.88	L
Conversión de furfural	94.7	%
Rendimiento de C13	90.1	%
Concentración C13 salida	0.2252	mol/L
Concentración C8 salida	0.0230	mol/L
Acetona no reaccionada	14.82	kg/h
Calor generado ($\Delta H = -140\,\text{kJ/mol}$)	8.87	kW
Agua de enfriamiento	763.54	kg/h

6.8 Resultados del decantador y D-ACE — Módulos 3 y 3b

6.8.1 Decantador líquido-líquido (Módulo 3)

La separación del efluente del CSTR (1 013.45 kg/h totales) produjo dos corrientes:

- **Fase orgánica**: 52.06 kg/h con C13 (228.19 mol/h) y C8 (23.36 mol/h) oxigenados ($\rho = 1\,130\,\text{kg/m}^3$) → bomba B-101 → tren HDO.
- **Fase acuosa**: 961.39 kg/h con acetona (14.82 kg/h) y agua (943.98 kg/h) ($\rho = 1\,005\,\text{kg/m}^3$) → D-ACE.

Las dimensiones del decantador son: diámetro D = 0.60 m, longitud L = 1.79 m, volumen V = 501.34 L (tiempo de residencia de 30 min).

6.8.2 D-ACE: Destilación acetona/agua (Módulo 3b)

La columna D-ACE opera con las siguientes condiciones y resultados:

- **Cabeza** (57 °C): Acetona recuperada con eficiencia del 95 % = 14.08 kg/h → reciclo al CSTR.
- **Fondo** (100 °C): Agua (944.72 kg/h, con ∼5 % de acetona residual) → recirculación al pretratamiento LHW.
- $Q_{\text{reboiler}} = 3.55\,\text{kW}$; vapor 6 bar = 6.14 kg/h.

- $Q_{\text{condensador}} = 3.55\,\text{kW}$; agua de enfriamiento ($\Delta T = 10\,^{\circ}\text{C}$) = 305.81 kg/h.

6.9 Resultados del tren HDO — Módulo 4

6.9.1 Diseño del circuito de hidrógeno

El tren HDO opera a una presión única de 60 bar. Los flujos de alimentación son: C13 oxigenado = 228.19 mol/h; C8 oxigenado = 23.36 mol/h. El exceso de H_2 se fijó en 5× el consumo estequiométrico total, resultando en un flujo de H_2 alimentado de 15 158.12 mol/h (fresco + reciclo).

6.9.2 Reactor R1 — Saturación (Ni-Cu/Al_2O_3, 110 °C, 60 bar)

El reactor de saturación (masa de catalizador: 46.07 kg) alcanzó:

$$X_{C13}^{R1} = 99{,}52\,\%, \qquad X_{C8}^{R1} = 99{,}72\,\% \tag{69}$$

Estos valores superan el objetivo de diseño y son consistentes con el rango bibliográfico de 98–100 % reportado para hidrogenación de intermediarios furílicos con Ni-Cu/Al_2O_3 a 110 °C y 60 bar. El calor exotérmico generado es 40.18 kW, disipado con 1 728.49 kg/h de agua de enfriamiento ($\Delta T = 20\,^{\circ}\text{C}$). La estequiometría de consumo de H_2 es de 5 mol/mol de C13 y 3 mol/mol de C8, correspondiente a la saturación de los dobles enlaces C=C del anillo furánico.

6.9.3 E-102: Calentamiento intermedio

El efluente líquido de R1 (110 °C) se calienta a 260 °C mediante aceite térmico Dowtherm A en el intercambiador E-102 (potencia: 4.75 kW; flujo Dowtherm: 427.21 kg/h).

6.9.4 Reactor R2 — HDO (CoMoS/Al_2O_3, 260 °C, 60 bar)

El reactor de HDO (masa de catalizador: 36.86 kg) alcanzó conversiones prácticamente completas:

$$X_{C13}^{\text{total}} = 99{,}96\,\%, \qquad X_{C8}^{\text{total}} = 99{,}97\,\% \tag{70}$$

Estos valores son consistentes con el rango de 96–99 % reportado en la bibliografía para HDO con $CoMoS/Al_2O_3$ a 220–260 °C y 50–60 bar. La distribución de selectividad del C13 fue: 72.6 % a tridecano ($C_{13}H_{28}$), 15.6 % a dodecano ($C_{12}H_{26}$) y 11.8 % a gases ligeros (CH_4 + C_3H_8 + C_2H_6). La HDO genera agua como subproducto principal (3 mol H_2O por mol de C13 convertido).

6.9.5 V-101HP: Separador gas-líquido a alta presión

El efluente de R2, enfriado a 40 °C en E-103 (12.59 kW; agua de enfriamiento: 1 082.86 kg/h), se separa en V-101HP a 60 bar:

- **Gas**: 30.20 kg/h, rico en H_2 (98.73 %) + CH_4 (35.41 mol/h) + C_3H_8 (107.14 mol/h) + C_2H_6 (13.39 mol/h) → reciclo vía C-102 (menos purga del 5 %).
- **Líquido orgánico**: 39.21 kg/h (tridecano + dodecano + octano) → D-101.
- **Fase acuosa**: 12.96 kg/h (agua de reacción HDO).

6.9.6 Producción de SAF

La columna D-101 entrega 38.82 kg/h de SAF purificado (0.938 ton/día), cuya composición se resume en la Tabla 65.

Tabla 65: Composición y producción del SAF purificado (salida de D-101). Producción total: 38.82 kg/h = 0.938 ton/día.

Componente	Fórmula	Fracción del SAF
Tridecano	$C_{13}H_{28}$	∼78 %
Dodecano	$C_{12}H_{26}$	∼15 %
Octano	C_8H_{18}	∼7 %

La composición simulada (predominio de C13 y C12, con fracción menor de C8) es consistente con los alcanos de cadena media propios del rango jet (C_8–C_{16}) descritos en la norma ASTM D7566 para SAF de síntesis. La selectividad global a alcanos C_8–C_{13} es del 88.2 %, dentro del rango reportado de 85–94 % para $CoMoS/Al_2O_3$.

6.10 Balance de hidrógeno

La Tabla 66 resume los flujos del balance global de H_2.

Tabla 66: Balance de hidrógeno del proceso completo.

Corriente	Valor	Unidad
H_2 alimentado total (exceso 5×)	15 158.12	mol/h
Consumo R1: C13 (saturación)	1 140.95	mol/h
Consumo R1: C8 (saturación)	70.08	mol/h
Consumo R1 total	1 211.02	mol/h
Consumo R2: tridecano (HDO)	1 159.66	mol/h
Consumo R2: dodecano	284.78	mol/h
Consumo R2: gases ligeros	282.73	mol/h
Consumo R2: C8 (HDO)	93.44	mol/h
Consumo total neto R1+R2	**3 031.62**	mol/h
Consumo total neto R1+R2	**6.11**	kg/h
H_2 no consumido (V-101HP)	12 126.50	mol/h
Fracción de purga	5.0	%
Gas purgado (total)	614.87	mol/h
H_2 en purga → caldera	1.22	kg/h
Calor de purga (caldera)	16.76	kW
H_2 make-up (PEM)	**7.34**	kg/h
H_2 reciclado (lazo C-102)	23.25	kg/h
O_2 subproducto (PEM)	58.22	kg/h

La purga se dimensionó para mantener la fracción molar de H_2 en el gas de reciclo por encima del 80 % (valor simulado: 98.73 %), evitando la acumulación de inertes (CH_4, C_3H_8, C_2H_6). La potencia del electrolizador PEM se calculó con un consumo específico de 55 kWh/kg H_2, resultando en 403.46 kW, lo que confirma que la producción de H_2 verde es el principal consumidor de energía eléctrica del proceso (>90 % del total sin el agitador del reactor bifásico).

6.11 Balance de THF

El balance global de THF mostró que el sistema de reciclo (V-202 + condensador) recupera el 94.52 % del THF utilizado en el reactor bifásico. El makeup de THF fresco requerido es de 496.69 kg/h. Si bien esta cifra puede parecer elevada, debe contextualizarse frente al volumen total circulante (9 072.00 kg/h): las pérdidas son del 5.48 %, concentradas principalmente en la solubilidad residual del THF en la fase acuosa del D-200 (5 % del

Tabla 67: Balance global de THF en el circuito de reciclo.

Corriente	Valor	Unidad
THF en reactor bifásico	9 072.00	kg/h
Pérdidas fase acuosa D-200 (5 %)	453.60	kg/h
Pérdidas flash V-202 (0.5 % fase org.)	43.09	kg/h
Total pérdidas	496.69	kg/h
THF recuperado V-202 (99.5 %)	8 575.31	kg/h
Tasa de reciclo THF	94.52	%
THF makeup fresco requerido	496.69	kg/h
Error balance THF	0.00	%

THF total). La implementación de una etapa adicional de stripping de la fase acuosa reduciría este makeup a menos del 1 %.

6.12 Integración energética y caldera de biomasa

Un aspecto diferenciador del proceso simulado es la integración energética con la caldera de biomasa. El sólido residual del pretratamiento LHW (340.20 kg/h de lignina + celulosa + cenizas), las huminas del reactor bifásico (11.97 kg/h), la purga de gases ligeros del tren HDO (Q = 16.76 kW) y la fracción no recuperada de acetona en D-ACE se destinan como combustible a la caldera, con una eficiencia del 80 %.

Tabla 68: Balance de integración energética: caldera de biomasa vs. demanda del proceso.

Fuente / Consumidor	Potencia	Unidad
Generación térmica (caldera, η = 80 %)		
Sólido residual LHW (lignina + celulosa)	1 431.60	kW
Huminas reactor bifásico	53.22	kW
Purga HDO + acetona	16.77	kW
Total caldera disponible	**1 501.58**	kW
Demanda térmica del proceso		
Calor LHW pretratamiento	728.02	kW
D-ACE reboiler	3.55	kW
E-101 precalentador orgánico	2.58	kW
D-101 reboiler destilación SAF	1.35	kW
Total demanda térmica	**735.51**	kW
Superávit energético	**766.07**	kW
Balance	**Autosuficiente**	

La caldera genera 1 501.58 kW de potencia térmica disponible frente a una demanda de proceso de 735.51 kW, resultando en un superávit de 766.07 kW que elimina completamente

la necesidad de gas natural u otro combustible fósil para la generación de vapor de 6 bar.

6.13 Resumen global de utilidades

La Tabla 69 consolida todos los requerimientos energéticos del proceso.

Tabla 69: Resumen global de utilidades del proceso de producción de SAF a partir de soca de café.

Categoría	Equipo	Valor	Unidad
Electricidad	Electrolizador PEM (H_2 verde)	403.46	kW
	C-101 H_2 fresco 1→60 bar (3 etapas)	16.72	kW
	C-102 Reciclo H_2 $\Delta P = 3$ bar (1 etapa)	0.57	kW
	B-101 Fase orgánica 1→60 bar	0.10	kW
	Agitador reactor bifásico (Rushton)	0.14	kW
	Bomba alimentación acuosa bifásico	2.43	kW
	Bomba alimentación THF bifásico	5.74	kW
	Bomba dosificación NaOH	0.20	kW
	Bomba vacío V-202	2.50	kW
	Bomba D-ACE	0.20	kW
	Total sin electrólisis	**28.61**	kW
	Total con electrólisis (PEM)	**432.07**	kW
Agua de enfriamiento	E-200 Post-expansión VE-200	14 986.31	kg/h
	V-202 Condensador THF	56 840.79	kg/h
	D-ACE Condensador acetona	305.81	kg/h
	Reactor bifásico (camisa)	94.81	kg/h
	CSTR Amberlyst-70	763.54	kg/h
	R1 Refrigeración	1 728.49	kg/h
	E-103 Efluente R2	1 082.86	kg/h
	D-101 Condensador SAF	115.98	kg/h
	Total	**75 918.59**	kg/h
Vapor 6 bar	LHW Pretratamiento (170 °C)	1 257.01	kg/h
	D-ACE Reboiler	6.14	kg/h
	E-101 Precalentador orgánico → R1	4.46	kg/h
	D-101 Reboiler destilación SAF	2.33	kg/h
	Total	**1 269.93**	kg/h
H_2 verde	Make-up PEM	7.34	kg/h
THF	Make-up fresco	496.69	kg/h
NaOH	Neutralización HCl	75.64	kg/h

El electrolizador PEM domina el consumo eléctrico (403.46 kW de un total de 432.07 kW, es decir, el 93.4 % del total), confirmando que la producción de H_2 verde es el principal consumidor de energía eléctrica del proceso. El consumo de agua de enfriamiento está

dominado por el condensador del flash V-202 (56 840.79 kg/h), que representa el 74.9 % del total, evidenciando la importancia de la integración calórica en este equipo en futuros diseños.

6.14 Análisis de rendimiento global

6.14.1 Eficiencia de cascada catalítica

El rendimiento global del proceso simulado se calcula como el producto de los rendimientos individuales de cada etapa:

$$Y_{\text{global}} = Y_{\text{LHW}} \times Y_{\text{Bif}} \times Y_{\text{Sep}} \times Y_{\text{CSTR}} \times Y_{\text{R1}} \times Y_{\text{R2}} \times Y_{\text{D-101}} \tag{71}$$

Donde:

- Y_{LHW}: Recuperación de xilosa del pretratamiento (función de la composición de la biomasa y las condiciones LHW).
- $Y_{\text{Bif}} = 0{,}867$: Rendimiento de furfural del reactor bifásico (Gallo et al., 2013, Run 9).
- $Y_{\text{Sep}} \approx 0{,}998$: Recuperación de furfural en el tren de separación (V-202, 99.5 % de recuperación confirmada en simulación).
- $Y_{\text{CSTR}} = 0{,}901$: Rendimiento de C13 en la condensación aldólica (resultado simulado).
- $Y_{\text{R1}} = 0{,}995$: Conversión en saturación (resultado simulado: 99.52 %).
- $Y_{\text{R2}} = 0{,}726$: Selectividad a tridecano en HDO (resultado simulado).
- $Y_{\text{D-101}} = 0{,}99$: Recuperación en destilación SAF.

La mejora más significativa respecto al diseño anterior (reactor batch monofásico, $Y_{\text{fur}} = 28{,}8\,\%$) es la triplicación del rendimiento de la Etapa 1 gracias al sistema bifásico (86.7 % vs. 28.8 %), lo que incrementa la producción de SAF proporcionalmente para la misma cantidad de biomasa procesada.

6.14.2 Indicadores globales de proceso

La Tabla 70 consolida los indicadores de desempeño más relevantes obtenidos de la simulación.

Tabla 70: Indicadores globales de desempeño del proceso Biomasa → SAF.

Indicador	**Valor**	**Unidad**
Biomasa húmeda entrada	1 200.00	kg/h
SAF producido	38.82	kg/h
SAF producido	0.938	ton/día
kg biomasa seca / kg SAF	13.82	—
kg biomasa húmeda / kg SAF	30.71	—
Eficiencia de carbono global	13.02	%
Rendimiento de carbono en tren HDO	87.32	%
Electricidad / kg SAF	11.06	kWh/kg
Energía térmica / kg SAF	18.72	kWh/kg

La eficiencia de carbono global del 13.02 % refleja que solo la fracción hemicelulósica de la biomasa (24 % de la base seca) participa en la ruta química, mientras que la celulosa y la lignina se destinan a la caldera. El consumo eléctrico de 11.06 kWh/kg SAF es comparable con otras rutas de SAF de segunda generación (8–15 kWh/kg reportados en la literatura), confirmando la plausibilidad energética del proceso.

6.15 Guía de reproducción en Aspen Plus / HYSYS

A continuación se describe, equipo por equipo, cómo reproducir la simulación del proceso en Aspen Plus (o Aspen HYSYS), indicando el bloque de simulación apropiado, las especificaciones clave y los datos de entrada necesarios.

6.15.1 Paquete termodinámico

Se recomienda el método NRTL-RK (NRTL para coeficientes de actividad en fase líquida y Redlich-Kwong para la fase vapor), dado que el proceso involucra mezclas polares (agua, acetona, furfural, THF) y gases a alta presión (H_2). Para el bloque HDO a 60 bar, puede considerarse alternativamente el paquete SRK con parámetros de interacción binaria para H_2–alcanos.

Los componentes a definir en el *Component List* son: agua, xilosa, furfural, HCl, NaCl, NaOH, THF, acetona, C8 oxigenado (MW = 136.15 g/mol), C13 oxigenado (MW = 214.22 g/mol), C13 saturado (MW = 224.3 g/mol), C8 saturado (MW = 142.2 g/mol), tridecano, dodecano, octano, H_2, CH_4, C_3H_8, C_2H_6.

6.15.2 Módulo 0 — Pretratamiento LHW

- **Bloque Aspen**: `RStoic` (reactor estequiométrico) + `SSplit`.
- **Reacción**: Hemicelulosa(s) + H_2O → Xilosa(aq). Conversión fraccional del xilano = 0.82 × fracción de hemicelulosa.
- **Condiciones**: $T = 170\,°C$, $P = 8$ bar, relación L/S = 8 L/kg.
- **Dato clave para verificación**: Concentración de xilosa en extracto = 21.2 g/L (simulado: 610.03 mol/h en 4 320 L/h).

6.15.3 Módulo 1 — Reactor bifásico CSTR

- **Bloque Aspen**: `RCSTR` (con cinética) o `RStoic` (conversiones fijas).
- **Opción RStoic** (recomendada para verificación rápida):
  - Reacción 1: Xilosa → Furfural + 3 H_2O. Conversión de xilosa = 0.9979.
  - Reacción 2: Furfural → Huminas. Extensión: $(1 - 0{,}869) \times 0{,}9979 = 0{,}131$ fracción de xilosa convertida a huminas.
- **Si se usa RCSTR**: $k_1 = 44{,}237\,\text{min}^{-1}$, $k_2 = 0{,}790\,\text{min}^{-1}$, $k_3 = 40{,}542\,\text{min}^{-1}$; $K_D = 12{,}0$.
- **Condiciones**: $T = 160\,°C$, $P = 16{,}2$ bar, $\tau = 5$ min.
- **Corrientes de entrada**: Extracto acuoso LHW (4 320 L/h); THF (9 072 kg/h); HCl (68.95 kg/h); NaCl (907.20 kg/h).
- **Dato clave**: Rendimiento furfural = 86.71 %; fase orgánica = 96 % del total.

6.15.4 Módulo 1b — Tren de separación

6.15.5 HX-200: Intercambiador recuperativo

- **Bloque Aspen**: `HeatX` (contracorriente).
- T_{caliente}: 160 °C → 90 °C; $T_{\text{fría}}$: 25 °C → 95.0 °C.
- $Q = 740{,}88\,\text{kW}$; LMTD = 65.0 °C; $A = 22{,}80\,\text{m}^2$; $U = 500\,\text{W/(m}^2\cdot\text{K)}$.

6.15.6 VE-200: Válvula de expansión

- **Bloque Aspen**: `Valve`.
- Presión de salida = 1.013 bar (isoentálpica).
- Enfriamiento Joule-Thomson: $\Delta T = -5{,}3\,°\text{C}$ (salida: 84.7 °C); fracción THF vaporizada: 3.6 %.

6.15.7 E-200: Enfriador

- **Bloque Aspen**: `Heater`.
- $T_{\text{salida}} = 60\,°C$, $P = 1\,\text{bar}$; $Q = 261{,}26\,\text{kW}$; agua torre: 14 986.31 kg/h.

6.15.8 D-200: Decantador bifásico

- **Bloque Aspen**: `Decanter` o `Sep`.
- $T = 60\,°C$, $P = 1\,\text{bar}$.
- Fase orgánica: 8 757.90 kg/h; fase acuosa: 5 889.22 kg/h.
- Factores de separación: THF 0.95 a orgánica / 0.05 a acuosa; agua 0.98 a acuosa / 0.02 a orgánica.

6.15.9 Neutralización

- **Bloque Aspen**: `RStoic`.

- Reacción: HCl + NaOH → NaCl + H_2O; conversión de HCl = 1.0.
- Flujo NaOH: 75.64 kg/h.

6.15.10 V-202: Flash a vacío

- **Bloque Aspen**: `Flash2`.
- $T = 60\,°C$, $P = 0{,}40$ bar.
- THF evaporado: 8 575.31 kg/h (99.5 %) → condensar y reciclar.
- Fondo: furfural 48.69 kg/h (506.73 mol/h) → CSTR.
- $Q_{\text{flash}} = 990{,}92$ kW; agua condensador: 56 840.79 kg/h.

6.15.11 Módulo 2 — Reactor CSTR de condensación aldólica

- **Bloque Aspen**: `RCSTR` con cinética LHHW o `RStoic`.
- **Opción RStoic**:
  1. Furfural + Acetona → C8 + H_2O. Conversión global de furfural >94.7 %.
  2. C8 + Furfural → C13 + H_2O. Selectividad a C13 ≈ 90.1 %.
- **Si se usa RCSTR**: $k_1 = 1{,}05 \times 10^{-3}$ L/(mol·min), $k_{-1} = 2{,}0 \times 10^{-3}$; $k_2 = 3{,}80 \times 10^{-2}$ L/(mol·min), $k_{-2} = 3{,}0 \times 10^{-3}$; factor de escala 0.5; $\Delta H = -140$ kJ/mol.
- $\tau'_{\text{óptimo}} = 1\,142\ \text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{min/L}$; $W_{\text{cat}} = 19{,}29$ kg; $V_{\text{liq}} = 385{,}88$ L.
- **Corrientes de entrada**: Furfural (506.73 mol/h); acetona fresca + reciclada de D-ACE (14.08 kg/h); $C_{0,F} = C_{0,A} = 0{,}50$ mol/L.

6.15.12 Módulo 3 — Decantador líquido-líquido

- **Bloque Aspen**: `Decanter` o `Sep`.
- Alimentación total: 1 013.45 kg/h.
- Fase orgánica: 52.06 kg/h (C13: 228.19 mol/h + C8: 23.36 mol/h) → B-101.

- Fase acuosa: 961.39 kg/h (acetona: 14.82 kg/h + agua: 943.98 kg/h) → D-ACE.
- Dimensiones: D = 0.60 m; L = 1.79 m; $\tau_{\text{res}} = 30$ min.

6.15.13 Módulo 3b — D-ACE: Destilación acetona/agua

- **Bloque Aspen**: `RadFrac`.
- Número de etapas: 15–20; presión: 1 bar; R/D ≈ 1.5.
- *Design Spec*: Recuperación acetona cabeza = 95 % (14.08 kg/h de 14.82 kg/h alimentados).
- Cabeza (57 °C): 14.08 kg/h → CSTR.
- Fondo (100 °C): 944.72 kg/h → LHW.
- $Q_{\text{reboiler}} = 3{,}55$ kW; vapor 6 bar = 6.14 kg/h.
- $Q_{\text{condensador}} = 3{,}55$ kW; agua torre = 305.81 kg/h.

6.15.14 Módulo 4 — Tren HDO

6.15.15 B-101: Bomba fase orgánica

- **Bloque Aspen**: `Pump`.
- Presión descarga = 60 bar; eficiencia isentrópica = 0.75; potencia = 0.10 kW.

6.15.16 C-101: Compresor H_2 fresco

- **Bloque Aspen**: `MCompr` (3 etapas).
- 1 bar → 60 bar; razón de compresión por etapa: $(60/1)^{1/3} \approx 3{,}91$; $\eta_{\text{is}} = 0{,}75$; $\gamma_{H_2} = 1{,}4$.
- Potencia total: 16.72 kW; flujo: 7.34 kg/h de H_2 make-up.

6.15.17 E-101: Precalentador fase orgánica

- **Bloque Aspen**: `Heater`.
- $T_{\text{salida}} = 110\,^{\circ}C$, $P = 60\,\text{bar}$; $Q = 2{,}58\,\text{kW}$; vapor 6 bar = 4.46 kg/h.

6.15.18 R1: Reactor de saturación

- **Bloque Aspen**: `RPlug` (LHHW) o `RStoic`.
- **Opción RStoic**: $\text{C13}_{\text{ox}} + 5\,\text{H}_2 \rightarrow \text{C13}_{\text{sat}}$ (conversión 0.9952); $\text{C8}_{\text{ox}} + 3\,\text{H}_2 \rightarrow \text{C8}_{\text{sat}}$ (conversión 0.9972).
- $\Delta H_{R1a} = -600\,\text{kJ/mol}$; $\Delta H_{R1b} = -360\,\text{kJ/mol}$.
- $W_{\text{cat}} = 46{,}07\,\text{kg}$; $\rho_b = 500\,\text{kg/m}^3$.
- Calor exotérmico: 40.18 kW; agua enf. ($\Delta T = 20\,^{\circ}\text{C}$): 1 728.49 kg/h.
- $T = 110\,^{\circ}C$, $P = 60\,\text{bar}$.

6.15.19 E-102: Calentamiento intermedio

- **Bloque Aspen**: `Heater`.
- $T_{\text{salida}} = 260\,^{\circ}C$, $P = 60\,\text{bar}$; $Q = 4{,}75\,\text{kW}$; Dowtherm A: 427.21 kg/h.

6.15.20 R2: Reactor de HDO

- **Bloque Aspen**: `RPlug` (LHHW) o `RStoic`.
- **Opción RStoic**: $X_a = 0{,}995 \times 0{,}726 = 0{,}722$; $X_b = 0{,}995 \times 0{,}156 = 0{,}155$; $X_d = 0{,}995 \times 0{,}118 = 0{,}117$.
- $\Delta H_{R2a} = -490$; $\Delta H_{R2b} = -560$; $\Delta H_{R2c} = -280$; $\Delta H_{R2d} = -735\,\text{kJ/mol}$.
- $W_{\text{cat}} = 36{,}86\,\text{kg}$; $\rho_b = 600\,\text{kg/m}^3$; $E_a = 90\,\text{kJ/mol}$.
- $T = 260\,^{\circ}C$, $P = 60\,\text{bar}$.

6.15.21 E-103: Enfriador efluente R2

- **Bloque Aspen**: `Heater`.
- $T_{\text{salida}} = 40\,^{\circ}C$; $Q = 12{,}59\,\text{kW}$; agua torre ($\Delta T = 10\,^{\circ}\text{C}$): $1\,082.86\,\text{kg/h}$.

6.15.22 V-101HP: Separador gas-líquido a alta presión

- **Bloque Aspen**: `Flash3` o `Sep`.
- $T = 40\,^{\circ}C$, $P = 60\,\text{bar}$.
- Gas: $30.20\,\text{kg/h}$ (H_2: $98.73\,\%$, CH_4: $35.41\,\text{mol/h}$, C_3H_8: $107.14\,\text{mol/h}$, C_2H_6: $13.39\,\text{mol/h}$).
- Líquido orgánico: $39.21\,\text{kg/h} \rightarrow$ D-101.
- Fase acuosa: $12.96\,\text{kg/h}$.

6.15.23 Circuito de reciclo de H_2

- **Purga**: `FSplit`; reciclo $95\,\%$ / purga $5\,\%$.
- **C-102**: `Compr`; $57\,\text{bar} \rightarrow 60\,\text{bar}$; $\eta_{\text{is}} = 0{,}75$; potencia: $0.57\,\text{kW}$; reciclo: $23.25\,\text{kg/h}$ H_2.
- **Verificación**: Fracción molar H_2 en reciclo $\geq 80\,\%$ (simulado: $98.73\,\%$).

6.15.24 D-101: Destilación SAF

- **Bloque Aspen**: `RadFrac`; 10–15 etapas; $1\,\text{bar}$.
- SAF producido: $38.82\,\text{kg/h}$ (tridecano 78 %, dodecano 15 %, octano 7 %).
- $Q_{\text{reboiler}} = 1{,}35\,\text{kW}$; vapor $6\,\text{bar} = 2.33\,\text{kg/h}$.
- Condensador: agua torre $= 115.98\,\text{kg/h}$.

6.15.25 Electrolizador PEM

- **Bloque Aspen**: `RStoic`.

- Reacción: $H_2O \rightarrow H_2 + 0.5\,O_2$; make-up: $7.34\,kg\,H_2/h$; potencia: $403.46\,kW$ ($55\,kWh/kg\,H_2$).
- O_2 subproducto: $58.22\,kg/h$.

6.15.26 Resumen de bloques Aspen por equipo

Tabla 71: Correspondencia entre equipos del proceso y bloques de simulación en Aspen Plus.

Equipo	**Bloque Aspen**	**Tipo**
LHW	RStoic + SSplit	Estequiométrico
Reactor bifásico	RStoic o RCSTR	Estequiom. o cinético (LHHW)
HX-200	HeatX	—
VE-200	Valve	—
E-200	Heater	—
D-200	Decanter o Sep	—
Neutralización	RStoic	Estequiométrico
V-202	Flash2	—
CSTR aldólico	RStoic o RCSTR	Estequiom. o cinético
Decantador	Decanter o Sep	—
D-ACE	RadFrac	—
B-101	Pump	—
C-101	MCompr	—
E-101	Heater	—
R1	RStoic o RPlug	Estequiom. o cinético (LHHW)
E-102	Heater	—
R2	RStoic o RPlug	Estequiom. o cinético (LHHW)
E-103	Heater	—
V-101HP	Flash3 o Sep	—
Purga	FSplit	—
C-102	Compr	—
D-101	RadFrac	—
PEM	RStoic	Estequiométrico

Recomendación general: Para una primera verificación, usar `RStoic` en todos los reactores con las conversiones y selectividades obtenidas de la simulación en Python (listadas en este capítulo). Una vez validados los balances globales, reemplazar progresivamente por `RCSTR`/`RPlug` con la cinética correspondiente.

6.16 Discusión e implicaciones del modelo

6.16.1 Fortalezas del modelo

1. **Integración biomasa-a-producto**: El modelo cubre la cadena completa desde la soca de café (1 200 kg/h, 55 % humedad) hasta el SAF purificado (38.82 kg/h de alcanos C_8–C_{13}), pasando por siete módulos con todos los equipos auxiliares, reciclos y balances cerrados de THF, acetona y H_2 (error de balance = 0.00 % en todos los casos).

2. **Sistema bifásico optimizado**: A diferencia del diseño previo (batch monofásico, Y_{fur} = 28,8 %), el reactor bifásico con HCl/NaCl/THF triplica el rendimiento de furfural (86.71 %), eliminando la etapa limitante del proceso.

3. **Cinética mecanística**: La implementación de cinética Langmuir-Hinshelwood en los reactores de saturación (R1, 110 °C) e HDO (R2, 260 °C), con calibración objetiva mediante `brentq`, confiere mayor capacidad predictiva que modelos de orden aparente.

4. **Calibración sobre datos experimentales**: El reactor bifásico reproduce exactamente los targets de Gallo et al. (2013, Run 9) con errores de calibración menores al 0.01 %.

5. **Balance de H_2 cerrado con reciclo**: El circuito de reciclo (V-101HP + C-102) con purga del 5 % mantiene y_{H_2} = 98,73 % en el gas de reciclo, superando el mínimo de diseño de 80 %. El make-up neto del electrolizador PEM es 7.34 kg/h.

6. **Integración energética autosuficiente**: La caldera de biomasa genera 1 501.58 kW frente a una demanda térmica de 735.51 kW, con un superávit de 766.07 kW, eliminando la dependencia de combustibles fósiles.

7. **Reproducibilidad**: El código Python es autocontenido y genera automáticamente todos los resultados numéricos. La guía de reproducción en Aspen Plus (Sección 6.15) facilita la verificación independiente.

6.16.2 Limitaciones del modelo

1. **Isotermicidad de R1 y R2**: Los reactores PFR se resolvieron como isotérmicos. Los calores de reacción calculados (40.18 kW en R1) son significativos y podrían

generar gradientes axiales de temperatura que afecten la selectividad en un reactor real no isotérmico.

2. **Equilibrio líquido-líquido simplificado**: Los decantadores D-200 y Módulo 3 fueron modelados con coeficientes de partición constantes. Un modelo termodinámico riguroso (NRTL, UNIQUAC) mejoraría la predicción de la distribución del THF, especialmente al verificar el 5 % de pérdidas asumido en D-200.

3. **Ausencia de dinámica transitoria en el CSTR**: El CSTR de condensación aldólica se resolvió directamente en estado estacionario. El análisis de multiplicidad de estados estacionarios y estabilidad queda fuera del alcance.

4. **Flash trifásico con partición fija**: Las fracciones de partición del flash V-101HP se asignaron de forma heurística (H_2, CH_4, C_3H_8, C_2H_6: 100 % gas; C_{13}, C_{12}: 100 % líquido orgánico; C_8: 99.5 % orgánico).

5. **Modelo simplificado de pretratamiento LHW**: El Módulo 0 asume una concentración de xilosa fija (21.2 g/L) sin modelar la cinética de hidrólisis de la hemicelulosa.

6. **Componentes no convencionales**: Los intermediarios C8 y C13 oxigenados y saturados fueron modelados con pesos moleculares definidos pero sin propiedades termodinámicas completas. En Aspen, deben definirse con propiedades estimadas por contribución de grupos (Joback, UNIFAC).

6.16.3 Validación frente a datos bibliográficos

Los resultados de la simulación son consistentes con la literatura en todos los indicadores clave. La Tabla 72 contrasta los valores simulados con las referencias del capítulo de evaluación de rutas catalíticas.

Vale la pena destacar la coherencia entre las constantes cinéticas seleccionadas en el capítulo anterior para los reactores R1 (Ni-Cu/Al_2O_3, $E_a = 65\,\text{kJ/mol}$) y R2 (CoMoS/Al_2O_3, $E_a = 90\,\text{kJ/mol}$) y los resultados de conversión obtenidos en la simulación. El rendimiento de carbono en el tren HDO del 87.32 % es consistente con la selectividad global reportada de 91 % por Huber et al. una vez consideradas las pérdidas de purga y la distribución de subproductos gaseosos.

Tabla 72: Comparación entre resultados simulados y valores de referencia bibliográfica.

Indicador	Simulado	Referencia	Fuente
Y_{fur} bifásico HCl/THF	86.71 %	86.7 %	Gallo et al., 2013
Y_{fur} sistema monofásico (zeolita H-Beta)	—	28–35 %	Cap. anterior
Y_{C13} CSTR Amberlyst	90.1 %	85–95 %	Condensación aldólica
X_{C13} Ni-Cu/Al_2O_3, R1 (110 °C, 60 bar)	99.52 %	98–100 %	Cap. anterior
X_{C8} Ni-Cu/Al_2O_3, R1 (110 °C, 60 bar)	99.72 %	98–100 %	Cap. anterior
X_{C13} CoMoS/Al_2O_3, R2 (260 °C, 60 bar)	99.96 %	96–99 %	Cap. anterior
Selectividad SAF (C_8–C_{13})	88.2 %	85–94 %	CoMoS HDO
Selectividad Ni-Cu/Al_2O_3 (literatura)	—	98.2 %	Cap. anterior (Etapa 3)
E_{PEM} (kWh/kg H_2)	55	50–65	Industria PEM
K_D furfural THF/agua	12.0	8–15	Bibliografía solventes
Fracción H_2 gas reciclo y_{H_2}	98.73 %	≥80 %	Diseño proceso

6.17 Conclusiones

6.17.1 Conclusiones generales

Este trabajo de tesis desarrolló un análisis integral de la producción de SAF a partir de soca de café mediante la cascada catalítica deshidratación-condensación-saturación-HDO, comprendiendo: (i) una revisión crítica de las rutas catalíticas disponibles para cada etapa, (ii) la selección justificada de la Ruta Catalítica Óptima Integrada (RCOI), y (iii) la simulación computacional completa del proceso en Python, desde el pretratamiento LHW (1 200 kg/h de soca de café, 55 % humedad) hasta la destilación del SAF purificado (38.82 kg/h; 0.938 ton/día), incluyendo todos los equipos auxiliares, reciclos de THF (94.52 %), acetona (95 %) e H_2 (reciclo: 23.25 kg/h), e integración energética autosuficiente con caldera de biomasa (superávit: 766 kW).

6.17.2 Conclusiones por etapa de proceso

6.17.3 Pretratamiento LHW y reactor bifásico (Módulos 0 y 1)

1. El pretratamiento LHW a 170 °C con relación L/S de 8 produce un extracto acuoso con 21.2 g/L de xilosa (610.03 mol/h), procesando 1 200 kg/h de soca de café húmeda (540 kg/h base seca, 24 % hemicelulosa).

2. El reactor bifásico CSTR (HCl: 68.95 kg/h; NaCl: 907.20 kg/h; THF: 9 072 kg/h; volumen total: 1 210.39 L) a 160 °C y 16.2 bar alcanza un rendimiento de furfu-

ral del 86.71 % con $\tau = 5\,\text{min}$, reproduciendo exactamente los resultados de Gallo et al. (2013, Run 9).

3. La triplicación del rendimiento de furfural respecto al sistema monofásico (86.71 % vs. 28–35 % con zeolita H-Beta, según el capítulo de evaluación catalítica) es la mejora de mayor impacto sobre el rendimiento global y justifica plenamente la complejidad adicional del tren de separación.

4. El balance de THF mostró una tasa de reciclo del 94.52 % (8 575.31 kg/h recuperados de 9 072 kg/h totales), con un makeup fresco de 496.69 kg/h concentrado principalmente en las pérdidas del decantador D-200 (453.60 kg/h).

6.17.4 Condensación aldólica (Módulo 2)

1. El CSTR con Amberlyst-70 ($W_{\text{cat}} = 19{,}29\,\text{kg}$; $V = 385{,}88\,\text{L}$; $\tau' = 1\,142\,\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{min/L}$) alcanzó conversión de furfural del 94.7 % y rendimiento de C13 del 90.1 %, coherentes con el rango bibliográfico de 85–95 %.

2. La cinética reversible de dos etapas implementada (C8: $C_{C8} = 0{,}0230\,\text{mol/L}$; C13: $C_{C13} = 0{,}2252\,\text{mol/L}$ a la salida) captura el compromiso entre la formación de C8 y su conversión ulterior a C13.

3. La recuperación de acetona en D-ACE (14.08 kg/h reciclados de 14.82 kg/h alimentados, 95 % de eficiencia) y su reciclo al CSTR reducen significativamente el consumo de materia prima.

6.17.5 Tren HDO (Módulo 4)

1. La operación a presión única de 60 bar (eliminando recompresión entre R1 y R2) simplifica el diseño mecánico. El exceso de H_2 de 5× (15 158 mol/h alimentados; consumo neto: 3 031.62 mol/h, es decir, 6.11 kg/h) es suficiente para alcanzar conversiones de 99.52 % (R1) y 99.96 % (R2) en C13, consistentes con las predicciones del capítulo de evaluación catalítica (98–100 % para Ni-Cu/Al_2O_3 y 96–99 % para CoMoS/Al_2O_3).

2. La distribución de productos del SAF (C13: ∼78 %, C12: ∼15 %, C8: ∼7 %) es consistente con el rango jet (C_8–C_{16}, ASTM D7566), con una selectividad global de 88.2 %, dentro del rango bibliográfico de 85–94 % para CoMoS/Al_2O_3.

3. El rendimiento de carbono en el tren HDO (87.32 %) es coherente con el 91 % reportado por Huber et al. para la etapa de hidrodesoxigenación, considerando las pérdidas adicionales por purga de gases.

6.17.6 Conclusiones sobre el balance de H_2 y el electrolizador PEM

1. El electrolizador PEM (403.46 kW de 432.07 kW totales = 93.4 % de la electricidad del proceso) es el consumidor eléctrico dominante, con un make-up de 7.34 kg/h de H_2 a 55 kWh/kg. El co-producto O_2 (58.22 kg/h) constituye una fuente de ingreso adicional.

2. El sistema de reciclo H_2 (V-101HP + C-102, 23.25 kg/h reciclados; purga: 1.22 kg H_2/h $\rightarrow$ caldera, 16.76 kW) mantiene $y_{H_2} = 98{,}73\,\%$ en el gas de reciclo, superando el mínimo de diseño de 80 %.

3. El consumo eléctrico de 11.06 kWh/kg SAF es comparable con otras rutas de SAF de segunda generación (8–15 kWh/kg), confirmando la plausibilidad energética del proceso.

6.17.7 Conclusiones sobre la integración energética

1. La caldera de biomasa, alimentada con el sólido residual del LHW (340.20 kg/h $\rightarrow$ 1 431.60 kW), las huminas (11.97 kg/h $\rightarrow$ 53.22 kW) y la purga de gases del tren HDO (16.77 kW), genera 1 501.58 kW totales frente a una demanda térmica de 735.51 kW, lográndose un superávit de 766.07 kW.

2. Esta integración elimina completamente la dependencia de combustibles fósiles para la generación de vapor de 6 bar, alineando el proceso con los objetivos de descarbonización del sector aéreo.

3. La intensidad energética del proceso (11.06 kWh eléctricos/kg SAF; 18.72 kWh térmicos/kg SAF) es comparable con otras rutas de SAF de segunda generación, confirmando su plausibilidad energética.

6.17.8 Conclusiones sobre la viabilidad del proceso

1. El proceso simulado produce SAF a escala piloto-demostradora (38.82 kg/h = 0.938 ton/día) con tecnologías comercialmente disponibles: LHW (TRL 8–9), sistema bifásico HCl/THF (TRL 5–6), condensación aldólica con Amberlyst-70 (TRL 5–6), Ni-Cu/Al_2O_3 (TRL 8) y CoMoS/Al_2O_3 (TRL 9).

2. El rendimiento global mejora significativamente respecto al diseño monofásico previo: la triplicación del rendimiento en Etapa 1 (de ∼28–35 % a 86.71 %) incrementa proporcionalmente la producción de SAF por kilogramo de biomasa procesada.

3. El proceso es térmicamente autosuficiente (superávit caldera: 766 kW), dependiendo externamente solo de electricidad renovable (432 kW, dominada por el electrolizador PEM) y de insumos menores (THF makeup: 496.69 kg/h; NaOH: 75.64 kg/h; HCl: 68.95 kg/h).

6.18 Recomendaciones para trabajos futuros

1. **Modelos no isotérmicos en R1 y R2**: El calor exotérmico de R1 (40.18 kW) indica que los gradientes axiales de temperatura son significativos. Incorporar los perfiles axiales acoplando el balance de energía con la cinética permitirá dimensionar adecuadamente los sistemas de control de temperatura y evaluar su efecto sobre la selectividad.

2. **Reducción del makeup de THF**: Las pérdidas en D-200 (453.60 kg/h) representan el 91 % del makeup total. Implementar una etapa de stripping de la fase acuosa del D-200 podría reducir el makeup a menos del 1 % del flujo circulante.

3. **Modelo termodinámico riguroso para los decantadores**: Implementar NRTL o UNIQUAC para el sistema agua/THF/furfural (D-200) y para la separación orgánica/acuosa post-CSTR, mejorando la predicción de la distribución de componentes entre fases.

4. **Análisis de ciclo de vida (LCA)**: Cuantificar la huella de carbono del SAF producido en comparación con el queroseno fósil, considerando la matriz eléctrica colombiana para la producción de H_2 verde y las emisiones del transporte de biomasa desde las fincas cafeteras.

5. **Optimización multiobjetivo**: Formular un problema de optimización con variables de decisión (temperatura LHW, relación THF/agua, exceso de H_2, fracción de purga, caudal de reciclo de acetona) y objetivos múltiples (maximizar rendimiento global, minimizar consumo energético, minimizar makeup de THF).

6. **Validación experimental en reactor piloto**: Construir y operar un reactor bifásico de 1–5 L para validar el rendimiento de furfural del 86.71 % con el extracto LHW real de soca de café colombiana, cerrando el ciclo modelo-experimento.

7. **Evaluación de catalizadores de próxima generación**: Investigar Mo_2C como sustituto de CoMoS en R2 (TRL 6–7, identificado en el capítulo anterior como alternativa prometedora para eliminar la sulfidación continua) y catalizadores sólidos ácidos (SAPO-11, sulfato de zirconia) como alternativa al HCl homogéneo en el reactor bifásico.

8. **Simulación en Aspen Plus**: Implementar el proceso completo siguiendo la guía de la Sección 6.15, lo que permitirá: (a) validar los balances con paquetes termodinámicos rigurosos, (b) realizar análisis de sensibilidad automatizados, y (c) generar estimaciones de costo de capital y operativo mediante Aspen Process Economic Analyzer.

6.19 Reflexión final

El proceso Biomasa→SAF aquí simulado —desde la soca de café recolectada en campo hasta los 38.82 kg/h de alcanos de cadena media que podrían impulsar una turbina de aviación— ilustra con claridad tanto la complejidad como el potencial de la bioquímica catalítica para la descarbonización del transporte aéreo.

La decisión de adoptar el sistema bifásico con HCl/NaCl/THF para la deshidratación de xilosa, a pesar de la complejidad adicional del tren de separación, demostró ser la mejora de mayor impacto sobre el rendimiento global: el salto de 28–35 % a 86.71 % en Etapa 1 se traduce directamente en 38.82 kg/h de SAF frente a los ∼12–13 kg/h que se habrían obtenido con el sistema monofásico a igualdad de biomasa procesada. La simulación computacional desarrollada en Python demuestra que es posible construir modelos de proceso integrados, cinéticamente fundados y energéticamente cerrados con herramientas de código abierto, sin necesidad de simuladores comerciales.

La integración energética con la caldera de biomasa —766 kW de superávit sobre una

demanda de 735 kW— cierra un ciclo virtuoso: los "residuos" del proceso (340.20 kg/h de lignina + celulosa, 11.97 kg/h de huminas, purga de gases del tren HDO) se convierten en el vapor que alimenta al propio proceso.

Finalmente, el camino desde esta simulación hasta una planta operativa es claro: la guía de reproducción en Aspen Plus aquí presentada proporciona los datos necesarios para que el diseño trascienda el entorno académico y pueda ser evaluado con las herramientas estándar de la industria de procesos.

"No se trata de reemplazar los aviones, sino de cambiar lo que los mueve."

Referencias

[1] Huber, G. W., Iborra, S., & Corma, A. (2006). *Synthesis of transportation fuels from biomass: Chemistry, catalysts, and engineering*. Chemical Reviews, 106(9), 4044–4098. https://doi.org/10.1021/cr068360d

[2] Huber, G. W., & Dumesic, J. A. (2010). *Production of jet and diesel fuel range alkanes from waste hemicellulose-derived aqueous solutions*. Green Chemistry, 12, 1301–1309.

[3] Brown, T. R., & Brown, R. C. (2012). *Techno-economics of advanced biofuel pathways*. RSC Advances, 2(30), 11638–11649. https://doi.org/10.1039/C2RA21612A

[4] Dutta, A., Talmadge, M., Hensley, J., Worley, M., Dudgeon, D., Barton, D., ... & Phillips, S. (2011). *Process design and economics for conversion of lignocellulosic biomass to ethanol*. NREL Technical Report NREL/TP-5100-51400. https://doi.org/10.2172/1015885

[5] Dutta, S., & Bhaumik, S. K. (2012). *Hierarchically porous carbon derived from polymers and biomass*. Energy & Environmental Science, 5(9), 8240–8260.

[6] Gobernación de Caldas (2020). *Plan de Desarrollo Departamental 2020–2023: "Pacto por Caldas"*. Manizales, Colombia.

[7] Centro Nacional de Investigaciones de Café – Cenicafé (2019). *Atlas cafetalero de Colombia*. Federación Nacional de Cafeteros de Colombia, Chinchiná, Caldas.

[8] Oliveira, L. S., & Franca, A. S. (2015). *An overview of the potential uses for coffee husks*. In *Coffee in health and disease prevention* (pp. 283–291). Academic Press. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409517-5.00032-0

[9] Pujol, D., Liu, C., Gominho, J., Olivella, M. À., Fiol, N., Villaescusa, I., & Pereira, H. (2013). *The chemical composition of exhausted coffee waste*. Industrial Crops and Products, 50, 423–429. https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2013.07.056

[10] Zuorro, A., & Lavecchia, R. (2012). *Spent coffee grounds as a valuable source of phenolic compounds and bioenergy*. Journal of Cleaner Production, 34, 49–56. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2011.12.003

[11] Mussatto, S. I., Machado, E. M. S., Martins, S., & Teixeira, J. A. (2011). *Production, composition, and application of coffee and its industrial residues*. Food and Bioprocess Technology, 4(5), 661–672. https://doi.org/10.1007/s11947-011-0565-z

[12] Mohapatra, D., Mishra, S., & Sutar, N. (2010). *Banana and its by-product utilisation: An overview*. Journal of Scientific & Industrial Research, 69(5), 323–329.

[13] Padam, B. S., Tin, H. S., Chye, F. Y., & Abdullah, M. I. (2014). *Banana by-products: An under-utilized renewable food biomass with great potential*. Journal of Food Science and Technology, 51(12), 3527–3545. https://doi.org/10.1007/s13197-012-0861-2

[14] Pippo, W. A., Luengo, C. A., Alberteris, L. A. M., Garzone, P., & Cornacchia, G. (2011). *Energy recovery from sugarcane-trash in the light of 2nd generation biofuel*. Waste and Biomass Valorization, 2(1), 1–16. https://doi.org/10.1007/s12649-010-9048-0

[15] Cardona, C. A., Quintero, J. A., & Paz, I. C. (2010). *Production of bioethanol from sugarcane bagasse: Status and perspectives*. Bioresource Technology, 101(13), 4754–4766. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.10.097

[16] Telmo, C., & Lousada, J. (2011). *Heating values of wood pellets from different species.* Biomass and Bioenergy, 35(7), 2634–2639. https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.02.043

[17] Demirbas, A. (2004). *Combustion characteristics of different biomass fuels.* Progress in Energy and Combustion Science, 30(2), 219–230. https://doi.org/10.1016/j.pecs.2003.10.004

[18] Scurlock, J. M. O., Dayton, D. C., & Hames, B. (2000). *Bamboo: An overlooked biomass resource?* Biomass and Bioenergy, 19(3), 229–244. https://doi.org/10.1016/S0961-9534(00)00038-6

[19] Chen, M., Dai, Y., Guo, J., Yuan, H., Liu, Z., & Wang, Z. (2020). *Biomass and bioenergy: An overview of the development potential in future.* Renewable and Sustainable Energy Reviews, 127, 109868. https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.109868

[20] Federación Nacional de Cafeteros de Colombia (2018). *Guía más agronomía: Manejo integrado de la renovación del cafetal.* Cenicafé, Chinchiná, Caldas.

[21] Wright, M. M., Daugaard, D. E., Satrio, J. A., & Brown, R. C. (2010). *Techno-economic analysis of biomass fast pyrolysis to transportation fuels.* Fuel, 89(Supplement 1), S2–S10. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.07.029

[22] Mamman, A. S., Lee, J. M., Kim, Y. C., Hwang, I. T., Park, N. J., Hwang, Y. K., Chang, J. S., & Hwang, J. S. (2008). *Furfural: Hemicellulose/xylosederived biochemical.* Biofuels, Bioproducts and Biorefining, 2(5), 438–454.

[23] Danon, B., Marcotullio, G., & de Jong, W. (2014). *Mechanistic and kinetic aspects of pentose dehydration towards furfural in acidic media.* Green Chemistry, 16(1), 39–54.

[24] Agirrezabal-Telleria, I., Gandarias, I., & Arias, P. L. (2013). *Heterogeneous acid-catalysts for the production of furan-derived compounds.* Catalysis Today, 234, 42–58.

[25] Weingarten, R., Cho, J., Conner, W. C., & Huber, G. W. (2010). *Kinetics of furfural production by dehydration of xylose in a biphasic reactor with microwave heating.* Green Chemistry, 12(8), 1423–1429.

[26] Marcotullio, G., & de Jong, W. (2010). *Chloride ions enhance furfural formation from D-xylose in dilute aqueous acidic solutions.* Green Chemistry, 12(10), 1739–1746.

[27] Brownlee, H. J., & Miner, C. S. (1948). *Industrial development of furfural.* Industrial & Engineering Chemistry, 40(2), 201–204.

[28] Cai, C. M., Zhang, T., Kumar, R., & Wyman, C. E. (2014). *THF co-solvent enhances hydrocarbon fuel precursor yields from lignocellulosic biomass.* Green Chemistry, 16(8), 3819–3829.

[29] Lima, S., Pillinger, M., & Valente, A. A. (2008). *Dehydration of D-xylose into furfural catalysed by solid acids derived from the layered zeolite Nu-6(1).* Catalysis Communications, 9(11–12), 2144–2148.

[30] Zhang, L., Xi, G., Yu, K., Yu, H., & Wang, X. (2017). *Furfural production from biomass-derived carbohydrates and lignocellulosic residues via heterogeneous acid catalysts.* Industrial Crops and Products, 98, 68–75.

[31] vom Stein, T., Grande, P. M., Leitner, W., & Dominguez de Maria, P. (2011). *Iron-catalyzed furfural production in biobased biphasic systems.* ChemSusChem, 4(11), 1592–1594.

[32] Mariscal, R., Maireles-Torres, P., Ojeda, M., Sádaba, I., & López Granados, M. (2016). *Furfural: A renewable and versatile platform molecule for the synthesis of chemicals and fuels.* Energy & Environmental Science, 9(4), 1144–1189.

[33] Nguyen, H., Nikolakis, V., & Vlachos, D. G. (2016). *Mechanistic insights into Lewis acid metal salt-catalyzed glucose chemistry in aqueous solution.* ACS Catalysis, 6(3), 1487–1496.

[34] Rosatella, A. A., Simeonov, S. P., Frade, R. F. M., & Afonso, C. A. M. (2011). *5-Hydroxymethylfurfural (HMF) as a building block platform.* Green Chemistry, 13(4), 754–793.